

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-352620

(43)Date of publication of application : 19.12.2000

(51)Int.Cl.

G02B 5/30
B29C 41/28
B29C 55/12
C08J 5/18
G02F 1/1335
// B29K 1:00
B29L 7:00
C08L 1:08

(21)Application number : 2000-088783

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 28.03.2000

(72)Inventor : MURAKAMI TAKASHI
NAGAYASU KOICHI
TACHIBANA NORIKI

(30)Priority

Priority number : 11091342 Priority date : 31.03.1999 Priority country : JP

(54) OPTICAL FILM, POLARIZING PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a film having excellent optical and physical properties, especially excellent dimensional stability without using a solvent by using a cellulose ester film formed by a melt-flow method.

SOLUTION: The optical film contains a cellulose ester film formed by a melt-flow method. The cellulose ester film is stretched in one direction and in the perpendicular direction to that, by 1.00 to 2.50 times and 1.01 to 3.00 times, respectively. The cellulose ester film contains an nonvolatile plasticizer. In this case, the fluidized cellulose ester which may contain various kinds of additives to be used for a melt-flow method hardly contains a volatile solvent, but a solvent may be used in a part of the process to prepare the molten cellulose ester. Or, as for the cellulose ester film which constitutes a protective film, a film made of a lower fatty acid ester of cellulose is preferably used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] The optical film characterized by having the cellulose ester film formed of melting flow casting.
- [Claim 2] The optical film according to claim 1 characterized by being the film extended 1.00 to 2.50 times, and 1.01 to 3.00 times, respectively in the direction in which one direction and it, and said cellulose ester film cross at right angles.
- [Claim 3] The optical film according to claim 1 or 2 characterized by said cellulose ester film containing a non-volatile plasticizer.
- [Claim 4] The optical film of claim 1-3 characterized by said cellulose ester film containing an ultraviolet ray absorbent given in any 1 term.
- [Claim 5] The optical film of claim 1-4 characterized by the melting temperature of said cellulose ester film being 110-280 degrees C given in any 1 term.
- [Claim 6] The optical film of claim 1-5 characterized by said cellulose ester film containing the lower-fatty-acid ester of a cellulose given in any 1 term.
- [Claim 7] The optical film of claim 1-6 characterized by the thing for which said cellulose ester film is chosen from cellulose acetate, cellulose propionate, cellulose butyrate, cellulose acetate propionate, cellulose acetate butylate, cellulose acetate phthalate, and cellulose phthalate, and which have a kind at least given in any 1 term.
- [Claim 8] The optical film of claim 1-7 given in any 1 term with which the raw material cellulose of said cellulose ester film is characterized by including either [at least] wood pulp or linter pulp.
- [Claim 9] The optical film of claim 1-8 characterized by 105 degrees C of said cellulose ester film, length in 5 hours, and the horizontal rate of a dimensional change being less than **0.1% given in any 1 term.
- [Claim 10] The optical film of claim 1-9 characterized by Hayes in 80-micrometer conversion of said cellulose ester film being 0.6% or less given in any 1 term.
- [Claim 11] The optical film of claim 1-10 characterized by the retardation R0 of the field inboard of said cellulose ester film being 100nm or less given in any 1 term.
- [Claim 12] The optical film of claim 1-11 characterized by the tensile strength of said cellulose ester film being two or more [50Ns //mm] given in any 1 term.
- [Claim 13] The optical film of claim 1-12 given in any 1 term with which the elastic modulus of said cellulose ester film is characterized by 3 kN(s)/mm being two or more.
- [Claim 14] The optical film of claim 1-13 characterized by the dynamic friction coefficient of said cellulose ester film being 0.40 or less given in any 1 term.
- [Claim 15] The optical film of claim 1-14 characterized by the include angle theta 1 of the direction of a lagging axis of said optical film and the film production direction to make being -30 degrees - +30 degrees, -60 degrees - -90 degrees, or +60 degrees - +90 degrees given in any 1 term.
- [Claim 16] The optical film of claim 1-15 given in any 1 term with which the include angle theta 1 of the direction of a lagging axis of said optical film and the film production direction to make and the retardation R0 of field inboard are characterized by having the following relation.

$$P \leq 1 - \sin^2(2\theta_1), \sin^2(\pi R_0 / \lambda)$$
The wavelength nm of the light in the case of three-dimensions refractometry for P to calculate 0.999 and for lambda calculate R0 and theta 1 is expressed.
- [Claim 17] The optical film of claim 1-16 characterized by the number of the luminescent spots which are the diameters of 0.01mm or more being two or less [200 //cm] in applying light from one polarizing plate side, and observing the optical film arranged between two polarizing plates arranged at the cross Nicol's prism condition from the polarizing plate side of another side given in any 1 term.
- [Claim 18] The optical film of claim 1-17 characterized by the amount of residual organic solvents being under 0.1 mass % given in any 1 term.
- [Claim 19] The optical film characterized by the amount of residual organic solvents being under 0.1 mass %.
- [Claim 20] The optical film of claim 1-19 characterized by a longitudinal direction being in the condition of a volume 100m or more given in any 1 term.
- [Claim 21] The optical film of claim 1-20 characterized by having the spreading layer painted on one [at least] field of said cellulose ester film with the spreading constituent containing the solvent made to dissolve or swell cellulose ester given in any 1 term.
- [Claim 22] The optical film of claim 1-21 characterized by preparing at least one layer chosen as one [at least] field of said optical film from an antistatic layer, a hardening resin layer, an acid-resisting layer, an easy-bonding layer, an anti-glare layer, and an optical compensation layer given in any 1 term.
- [Claim 23] The polarizing plate characterized by using the optical film of claim 1-22 given in any 1 term for the field of the method of one at least.
- [Claim 24] The liquid crystal display characterized by using at least the optical film of claim 1-22 given in any 1 term, and one

side of a polarizing plate according to claim 23.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the optical film which has the cellulose ester film formed of melting flow casting, the polarizing plate using it as a polarizing plate protection film, and the liquid crystal display containing the polarizing plate.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since direct connection in IC circuit is especially possible at a low battery and a low power and thin-shape-izing is possible, the liquid crystal display (LCD) is widely adopted as displays, such as a word processor, a personal computer, television, a monitor, and a Personal Digital Assistant. The configuration with this fundamental LCD prepares a polarizing plate in the both sides of a liquid crystal cell.

[0003] By the way, a polarizing plate lets only the light of the plane of polarization of the fixed direction pass. Therefore, LCD is bearing the important role which makes change of the orientation of the liquid crystal by electric field visualize. That is, the engine performance of LCD is greatly influenced by the engine performance of a polarizing plate.

[0004] The polarizer of a polarizing plate adsorbs and extends iodine etc. at a high polymer film. That is, after making the film of polyvinyl alcohol carry out wet adsorption of the solution called H ink containing the dichroism matter (iodine), an one direction is made to carry out orientation of the dichroism matter by carrying out uniaxial stretching of this film.

[0005] Cellulosic resin, especially cellulose triacetate are used as a protection film of a polarizing plate.

[0006] Optically and physically, since it is useful as a protection film for polarizing plates, generally the cellulose ester film is used widely. However, since the manufacture approach of a film was the manufacture approach by the flow casting producing-film method for having used the solvent of a halogen system, the costs which solvent recovery takes had become a very large burden. Therefore, there was no alternative with which the solubility satisfied although solvents other than a halogen system were examined [that it is various and] is acquired. Although the new dissolution approaches, such as a cooling method given in JP,10-95861,A, were also tried in addition to the alternative solvent, industrial implementation is difficult and the further examination is needed.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is offering the optical film which was physically [optically and] excellent, without having made this invention in view of the above-mentioned situation, and the purpose using a solvent, and was excellent in especially dimensional stability. Furthermore, it is in improving the instability of the retardation of the poor spreading nature which the film obtained by the melting casting method has as another purpose, and the direction of thickness.

[0008] In addition, in this invention, an optical film is a functional film used for various displays, such as a liquid crystal display, a plasma display, and an organic electroluminescence display, and optical compensation films, such as a polarizing plate protection film, a phase contrast film, an acid-resisting film, an improvement film in brightness, and angle-of-visibility expansion, etc. are included especially. It is in offering the liquid crystal display equipped with the polarizing plate and this polarizing plate which especially adopted the cellulose ester film of this invention as polarizing plate protection films also in it.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose of this invention is attained by the following configurations.

[0010] 1. Optical film characterized by having cellulose ester film formed of melting flow casting.

[0011] 2. Optical film of one above-mentioned publication characterized by being film extended 1.00 to 2.50 times, and 1.01 to 3.00 times, respectively in direction in which one direction and it, and said cellulose ester film cross at right angles.

[0012] 3. Optical film the above 1 characterized by said cellulose ester film containing non-volatile plasticizer, or given in two.

[0013] 4. Optical film of the above 1-3 characterized by said cellulose ester film containing ultraviolet ray absorbent given in any 1 term.

[0014] 5. Optical film of the above 1-4 characterized by melting temperature of said cellulose ester film being 110-280 degrees C given in any 1 term.

[0015] 6. Optical film of the above 1-5 characterized by said cellulose ester film containing lower-fatty-acid ester of cellulose given in any 1 term.

[0016] 7. Optical film of the above 1-6 characterized by thing for which said cellulose ester film is chosen from cellulose acetate, cellulose propionate, cellulose butyrate, cellulose acetate propionate, cellulose acetate butylate, cellulose acetate phthalate, and cellulose phthalate, and which have kind at least given in any 1 term.

[0017] 8. Optical film of the above 1-7 given in any 1 term with which raw material cellulose of said cellulose ester film is characterized by including either [at least] wood pulp or linter pulp.

[0018] 9. Optical film of the above 1-8 characterized by 105 degrees C of said cellulose ester film, length in 5 hours, and horizontal rate of dimensional change being less than **0.1% given in any 1 term.

[0019] 10. The optical film of the above 1-9 characterized by Hayes in 80-micrometer conversion of said cellulose ester film being 0.6% or less given in any 1 term.

[0020] 11. The optical film of the above 1-10 characterized by the retardation R0 of the field inboard of said cellulose ester film being 100nm or less given in any 1 term.

- [0021] 12. The optical film of the above 1-11 characterized by the tensile strength of said cellulose ester film being two or more [50Ns /mm] given in any 1 term.
- [0022] 13. The optical film of the above 1-12 given in any 1 term with which the elastic modulus of said cellulose ester film is characterized by 3 kN(s)/mm being two or more.
- [0023] 14. The optical film of the above 1-13 characterized by the dynamic friction coefficient of said cellulose ester film being 0.40 or less given in any 1 term.
- [0024] 15. The optical film of the above 1-14 characterized by the include angle theta 1 of the direction of a lagging axis of said optical film and the film production direction to make being -30 degrees - +30 degrees, -60 degrees - -90 degrees, or +60 degrees - +90 degrees given in any 1 term.
- [0025] 16. The optical film of the above 1-15 given in any 1 term with which the include angle theta 1 of the direction of a lagging axis of said optical film and the film production direction to make and the retardation R0 of field inboard are characterized by having the following relation.
- [0026] The wavelength nm of the light in the case of three-dimensions refractometry for $P \leq 1 - \sin^2(2\theta_1)$ and $\sin^2(\pi R_0 / \lambda) P$ to calculate 0.999, and for λ calculate R0 and θ_1 is expressed.
- [0027] 17. The optical film of the above 1-16 characterized by the number of the luminescent spots which are the diameters of 0.01mm or more being two or less [200 //cm] in applying light from one polarizing plate side, and observing the optical film arranged between two polarizing plates arranged at the cross Nicol's prism condition from the polarizing plate side of another side given in any 1 term.
- [0028] 18. The optical film of the above 1-17 characterized by the amount of residual organic solvents being under 0.1 mass % given in any 1 term.
- [0029] 19. The optical film characterized by the amount of residual organic solvents being under 0.1 mass %.
- [0030] 20. The optical film of the above 1-19 characterized by a longitudinal direction being in the condition of a volume 100m or more given in any 1 term.
- [0031] 21. The optical film of the above 1-20 characterized by having the spreading layer painted on one [at least] field of said cellulose ester film with the spreading constituent containing the solvent made to dissolve or swell cellulose ester given in any 1 term.
- [0032] 22. The optical film of the above 1-21 characterized by preparing at least one layer chosen as one [at least] field of said optical film from an antistatic layer, a hardening resin layer, an acid-resisting layer, an easy-bonding layer, an anti-glare layer, and an optical compensation layer given in any 1 term.
- [0033] 23. The polarizing plate characterized by using the optical film of the above 1-22 given in any 1 term for the field of the method of one at least.
- [0034] 24. The liquid crystal display characterized by using either [at least] the optical film of the above 1-22 given in any 1 term, or the polarizing plate of 23 above-mentioned publication.
- [0035] This invention was made in order to study the approach of carrying out film production in the system which uses cellulose ester as an ingredient of an optical film, especially the protection film of a polarizing plate without using a solvent, and it results in this invention based on knowledge that what is necessary is just to form cellulose ester melting and by casting at the optimal temperature for adopting the approach of producing a film by the non-solvent use system, and manufacturing a cellulose ester film. And it also becomes clear that it excels optically [the cellulose ester film obtained by this approach] and physically, and excels especially in properties, such as dimensional stability, and it came to obtain the polarizing plate adopted as a protection film which has those descriptions as a result.
- [0036] Hereafter, this invention is explained in full detail. It is characterized by the optical film of this invention being a cellulose ester film formed of melting flow casting.
- [0037] The melting flow casting in this invention carries out heating fusion of the cellulose ester to the temperature which shows a fluidity not using a solvent, and means extruding the cellulose ester of an after that fluidity to an endless belt and drum lifting, and producing a film.
- [0038] Although a volatile solvent is hardly included in the fluid cellulose ester which may also contain the various additives used for flow casting, a solvent may be used in a part of process in which the melting cellulose ester is prepared by one side.
- [0039] As for the cellulose ester film which constitutes a protection film, it is desirable to use the thing made from the lower-fatty-acid ester of a cellulose. A carbon atomic number means six or less fatty acid, for example, as for the lower fatty acid in the lower-fatty-acid ester of a cellulose, cellulose acetate, cellulose propionate, cellulose butyrate, etc. are mentioned for it as what has desirable lower-fatty-acid ester of a cellulose. In addition, mixed fatty acid ester, such as cellulose acetate propionate and cellulose acetate butylate, can be used. The lower-fatty-acid ester of the most desirable cellulose is cellulose ester containing the cellulose ester which fills the following type (I) and (II) to coincidence, when it has the acyl group of the carbon atomic numbers 2-4 as a substituent, whenever [permutation / of an acetyl group] is set to X and whenever [permutation / of a propionyl radical or a butyryl radical] is set to Y.
- [0040] Formula (I) $2.6 \leq X + Y \leq 3.0$ formula (II) Especially cellulose acetate propionate is used preferably and it is desirable $0 \leq X \leq 2.5$, among these that it is $1.9 \leq X \leq 2.5$, and is $0.1 \leq Y \leq 0.9$ especially. The part which is not permuted by the acyl group is an existing [as a hydroxyl group]-usually thing. These are compoundable by the well-known approach.
- [0041] The thing of 1.5-5.5 is preferably used for weight-average-molecular-weight Mw / number-average-molecular-weight Mn ratio, the cellulose ester used by this invention is 2.0-5.0 especially preferably, and is 2.5-5.0 still more preferably, and the cellulose ester of 3.0-5.0 is used preferably still more preferably.
- [0042] Although wood pulp or a cotton linter is sufficient as the raw material cellulose of cellulose ester used by this invention and a needle-leaf tree or a broad-leaved tree is sufficient as wood pulp, the needle-leaf tree is more more desirable. From the point of the detachability in the case of film production, a cotton linter is used preferably. It can mix suitably or the cellulose ester made from these can be used independently.
- [0043] For example, cotton linter origin cellulose-ester:wood-pulp (needle-leaf tree) origin cellulose ester: The ratio of wood pulp (broad-leaved tree) origin cellulose ester can use by 100:0:0, 90:10:0, 85:15:0, 50:50:0, 20:80:0, 10:90:0, 0:100:0, and 0:0:100,

80:10:10, 85:0:15 and 40:30:30.

[0044] Moreover, as for the cellulose ester used by this invention, it is desirable that there are few luminescent-spot foreign matters when making it a film. When the luminescent-spot foreign matter has arranged two polarizing plates to the rectangular cross (cross Nicol's prism), the cellulose ester film is arranged in the meantime, the light of the light source is applied from one field and a cellulose ester film is observed from another field, it is a point which the light of the light source leaks and is in sight. As for the polarizing plate used for evaluation at this time, it is desirable to consist of protection films without a luminescent-spot foreign matter, and what used the glass plate for protection of a polarizer is used preferably. The cellulose which is not acetylated [which is included in cellulose ester] is considered to be one of the cause of the, and a luminescent-spot foreign matter can be removed and reduced using cellulose ester with few luminescent-spot foreign matters, and by filtering the fused cellulose ester. Moreover, a luminescent-spot foreign matter tends to decrease, so that the number of luminescent-spot foreign matters per unit area decreases, so that film thickness becomes thin, and the content of the cellulose ester contained in a film decreases.

[0045] It is desirable that it is two or less [50 //cm], and it is desirable that it is two or less [30 //cm], and although it is desirable that it is two or less [10 //cm], a nil thing is the most desirable [as for a luminescent-spot foreign matter, it is desirable that the diameter of 0.01mm or more of the luminescent spot is two or less / 200 //cm /, and / it is desirable that it is two or less / 100 more //cm /, and]. Moreover, a nil thing is the most desirable although it is desirable also about the luminescent spot 0.005-0.01mm or less that it is desirable that it is desirable that it is desirable that it is two or less [200 //cm], and it is two or less [100 more //cm], and it is two or less [50 //cm], and it is two or less [30 //cm, and it is two or less / 10 //cm /.

[0046] When filtration removes a luminescent-spot foreign matter, filtering the constituent which carried out addition mixing of the plasticizer has the highly more desirable removal effectiveness of a luminescent-spot foreign matter rather than filtering that to which melting of the cellulose ester was carried out independently. What also mixed an ultraviolet ray absorbent and other additives suitably can be filtered. ** by which the viscosity of the melt containing cellulose ester is filtered less than [10000P] is desirable still more desirable, as for filtration, less than [5000P] is desirable, it is still more desirable that it is less than [1000P], and it is still more desirable that it is less than [500P]. As a filtering medium, although what has conventionally well-known fluororesins, such as a glass fiber, cellulose fiber, a filter paper, and tetrafluoroethylene resin, etc. is used preferably, the ceramics, a metal, etc. are especially used preferably. As a filtration accuracy, a thing 50 micrometers or less is used preferably absolutely, a thing 30 micrometers or less is still more desirable, a thing 10 micrometers or less is still more desirable, and a thing 5 micrometers or less is used still more preferably. These can also be used combining them suitably. Although a filtering medium can be used also by the Sir face type or the depth type, it is used preferably that it is comparatively hard to carry out blinding of the direction of a depth type.

[0047] In the another embodiment, after making it dissolve in a solvent once at least, as for the cellulose ester of a raw material, it is desirable to use the cellulose ester which dried the solvent. After making it dissolve in a solvent preferably or more with at least one of a plasticizer, an ultraviolet ray absorbent, and the mat agents, the dried cellulose ester is used. Furthermore, it is more desirable to cool at -20 degrees C or less in process of the dissolution. Since it is easy to make each additive when adding such cellulose ester changes into a melting condition into homogeneity, it is desirable, and also in order to make an optical property into homogeneity, it excels. More than 1 mass % of all cellulose ester, it is desirable to add more than 50 mass % still more preferably, and it is especially desirable [more than 10 mass % / more than 30 mass %] more than 5 mass % more preferably to dissolve all cellulose ester raw materials with a solvent once most preferably still more preferably.

[0048] What mixed macromolecule components other than cellulose ester suitably is sufficient as the optical film of this invention. As for the macromolecule component mixed, what is excellent in cellulose ester and compatibility is desirable, and it is desirable that the permeability when making it a film is 92% or more still more preferably 90% or more still more preferably 80% or more.

[0049] Although the manufacture approach of the optical film of this invention is explained in more detail below, this invention is not limited to this. In this, the film production direction (longitudinal direction) of a film is called lengthwise direction, and the thing of the film production direction of a film and the direction of a right angle is called longitudinal direction (width direction).

[0050] The cellulose ester of a raw material is cast to a pellet type, hot air drying or after carrying out a vacuum drying, from melting extrusion and a T die, extrude in the shape of a sheet, it is made to stick to a cooling drum by the electrostatic impressing method etc., cooling solidification is carried out, and a non-extended sheet is obtained. As for the temperature of a cooling drum, being maintained by 90-150 degrees C is desirable.

[0051] When a polarizing plate is produced by using the optical film of this invention as a polarizing plate protection film, as for this cellulose ester film, it is desirable in a width direction or the film production direction that it is especially the film by which extension film production was carried out.

[0052] It exfoliates from the above-mentioned cooling drum, the obtained non-extended sheet is heated within the limits of Tg+100 degree C from the glass transition temperature (Tg) of cellulose ester through heating apparatus, such as two or more roll groups and/or an infrared heater, and it is desirable one step or to carry out multistage length extension.

[0053] Next, it is desirable to carry out horizontal extension and to carry out heat setting of the cellulose ester film extended by the lengthwise direction obtained as mentioned above subsequently in the temperature requirement of Tg-Tg-20 degree C.

[0054] When carrying out horizontal extension, and horizontal extension is carried out, carrying out the temperature up of the temperature gradient one by one in 1-50 degrees C in the extension field divided or more into two, distribution of the physical properties of a cross direction can be reduced and it is desirable. Furthermore, after horizontal extension, when a film is held for 0.01 - 5 minutes in the range beyond Tg-40 degree C below at the last horizontal extension temperature, distribution of the physical properties of a cross direction can decrease further, and is desirable.

[0055] From the last horizontal extension temperature, heat setting is an elevated temperature and usually carries out heat setting for 0.5 - 300 seconds in the temperature requirement not more than Tg-20 degree C. Under the present circumstances, it is desirable to carry out heat setting, carrying out the temperature up of the temperature gradient one by one in 1-100 degrees C in the field divided or more into two.

[0056] It is usually cooled below at Tg, and the film by which heat setting was carried out cuts the clip grasping part of film both ends, and is rolled round. Under the present circumstances, it is desirable in the temperature requirement more than Tg to carry out relaxation processing 0.1 to 10% to a longitudinal direction and/or a lengthwise direction below the last heat setting

temperature. Moreover, as for cooling, it is desirable to anneal from the last heat setting temperature to T_g with the cooling rate of 100 degrees C [or less]/s. Although it cools, the means which carries out relaxation processing does not have especially limitation and a well-known means can perform conventionally, it is desirable to perform these processings in respect of the improvement in dimensional stability of a film, carrying out sequential cooling in two or more temperature fields especially. In addition, a cooling rate is the value calculated by $(T_1 - T_g)/t$, when time amount until T_1 and a film reach T_g from the last heat setting temperature in the last heat setting temperature is set to t .

[0057] Since the more nearly optimal conditions of these heat setting conditions, cooling, and relaxation processing conditions change with cellulose ester which constitutes a film, they measure the physical properties of the obtained biaxially oriented film, and should just determine them by adjusting suitably so that it may have a desirable property.

[0058] When a polarizing plate is produced by using the optical film of this invention as a polarizing plate protection film, T_g of this cellulose ester film has desirable 150 degrees C or more, and its 180 more degrees C or more are desirable. T_g is calculated as the average of the temperature which the base line measured with a differential scanning calorimeter begins to ****, and the temperature which newly returns to the base line. Moreover, as for melting temperature, it is desirable that it is the range of 110-280 degrees C, and its 200 more degrees C or more are desirable.

[0059] The desirable draw magnification of a cellulose ester film The draw magnification of an one direction is extended 1.01 to 3.00 times, and it increases the extension film production of another draw magnification 1.00 to 2.5 times. The draw magnification of an one direction is extended 1.01 to 3.0 times more preferably. That with which another draw magnification was extended 1.00 to 2.50 times is desirable. Furthermore, the draw magnification of an one direction is extended 1.01 to 3.0 times preferably. Another draw magnification is extended 1.00 to 2.00 times. Furthermore, the draw magnification of an one direction is extended 1.01 to 3.0 times preferably. Another draw magnification is extended by less than 1.01 to 1.50 times. Furthermore, the draw magnification of an one direction is extended 1.01 to 3.0 times preferably. Another draw magnification is extended by less than 1.01 to 1.25 times. Furthermore, the draw magnification of an one direction is extended 1.01 to 2.50 times preferably. Another draw magnification is extended by less than 1.01 to 1.25 times, the draw magnification of an one direction is extended 1.01 to 2.00 times most preferably, and another draw magnification is extended by less than 1.01 to 1.10 times. Thereby, the cellulose ester film excellent in the optical isotropy can be obtained preferably. It may be desirable to perform these width-of-face maintenance of a film production process or lateral extension by the tenter, and a pin tenter or a clip tenter may be used for it.

[0060] When the optical film of this invention is used as a polarizing plate protection film, the thickness of this protection film has desirable 10-500 micrometers. 20 micrometers or more and especially 35 more micrometers or more are desirable. Moreover, 100 micrometers or less and 85 more micrometers or less are desirable. It is especially desirable, 20-80 micrometers is desirable especially desirable, and 30-60 micrometers is 30-50 micrometers still more preferably.

[0061] It is still more desirable that it is 100nm or less, it is desirable that it is less than 300nm, and it is [it is still more desirable that it is less than 200nm, and / it is still more desirable that it is 50nm or less, and] it is desirable that it is especially less than 500nm, and still more desirable [in this invention, retardation R_0 nm in the field inboard of the cellulose ester film produced as mentioned above is so desirable that it is small, and that it is 30nm or less. It is still more desirable that it is 0nm that it is 10nm or less especially preferably.

[0062] It is so desirable that the include angle theta (here theta 1) of the film production direction (it is equivalent to a longitudinal direction) of the optical film of this invention and the lagging axis of a film to make is close to 0 degree, +90 degrees, or -90 degrees. However, theta 1 is a narrow include angle which the film production direction and a lagging axis make, and is range which is +90 degrees - -90 degrees. When using as a polarizing plate protection film especially, it contributes to the improvement in degree of polarization of the polarizing plate obtained. A lagging axis is a direction where the refractive index in a film plane becomes the highest here. Hereafter, the desirable range is explained according to drawing 1.

[0063] Drawing 1 is the schematic diagram which explained typically the include angle of the film production direction of an optical film, and the lagging axis of a film to make. It is specifically desirable that theta 1 is in -30 degrees - +30 degrees (drawing 1 b and c), +60 degrees - +90 degrees (drawing 1 a), or -60 degrees - -90 degrees (drawing 1 d). It is desirable that theta 1 is in -20 degrees - +20 degrees, +70 degrees - +90 degrees, or -70 degrees - -90 degrees more preferably. Furthermore, it is desirable that it is -15 degrees - +15 degrees, +75 degrees - +90 degrees, or -75 degrees - -90 degrees preferably. Furthermore, it is desirable that it is -14 degrees - +14 degrees, +80 degrees - +90 degrees, or -80 degrees - -90 degrees preferably. Furthermore, it is desirable that it is -3 degrees - +3 degrees that it is -5 degrees - +5 degrees that it is -10 degrees - +10 degrees preferably desirable still more preferably desirable still more preferably. Furthermore, it is most desirable that it is -1 degree - +1 degree preferably, and is 0 degree.

[0064] In addition, the range of a' in drawing 1 - d' is synonymous with the range of above-mentioned a-d, and is included in each a-d.

[0065] When the optical film of this invention is used as a polarizing plate protection film, when the polarizer of a polarizing plate and the relation of a polarizing plate protection film are arranged so that the include angle theta 2 of the direction of orientation of a polarizer and the lagging axis of a polarizing plate protection film to make may become close to 0 degree, +90 degrees, or -90 degrees, the degree of polarization of a polarizing plate becomes high and is desirable [relation].

[0066] It is specifically desirable that theta 2 is in -30 degrees - +30 degrees, +60 degrees - +90 degrees, or -60 degrees - -90 degrees. It is desirable that theta 2 is in -20 degrees - +20 degrees, +70 degrees - +90 degrees, or -70 degrees - -90 degrees more preferably. Furthermore, it is desirable that it is -15 degrees - +15 degrees, +75 degrees - +90 degrees, or -75 degrees - -90 degrees preferably. Furthermore, it is desirable that it is -14 degrees - +14 degrees, +80 degrees - +90 degrees, or -80 degrees - -90 degrees preferably. Furthermore, it is desirable that it is -3 degrees - +3 degrees that it is -5 degrees - +5 degrees that it is -10 degrees - +10 degrees preferably desirable still more preferably desirable still more preferably. Furthermore, it is most desirable that it is -1 degree - +1 degree preferably, and is 0 degree.

[0067] Furthermore, it is more desirable to have the desirable relation of the following [retardation / R_0 / of theta and field inboard]. theta is theta 1 with a polarizing plate protection film, and is theta 2 in a polarizing plate.

[0068]

$P \leq 1 - \sin^2(2\theta)$, $\sin^2(\pi R_0 / \lambda)$

It is the wavelength nm of the light in the case of three-dimensions refractometry for P to calculate 0.999 and for lambda calculate

for R0 and theta. Furthermore, it is desirable that theta and R0 fill an upper type when P is 0.9995 preferably. Furthermore, it is desirable that theta and R0 fill an upper type when P is 0.9998 preferably. Furthermore, it is desirable that theta and R0 fill an upper type when P is 0.9999 preferably. Furthermore, it is desirable that theta and R0 fill an upper type when P is 0.99995 preferably. Furthermore, when it is desirable still more desirable that theta and R0 fill an upper type when P is 0.99998 preferably and P is 0.99999, it is desirable that theta and R0 fill an upper type.

[0069] Furthermore, in the embodiment of this invention, the amount of residual organic solvents offers the cellulose ester film of under 0.1 mass %. That is, especially the value of the retardation Rt of the direction of thickness is stable in the amount of residual organic solvents being under 0.1 mass %, and it was easy to carry out handling. With the polarizing plate protection film, it asks in order to obtain the optical property by which it was stabilized that there is little fluctuation of Rt. In order to obtain the cellulose ester film by which Rt was stabilized, as a result of repeating examination, Rt became clear [changing depending on the own amount of residual organic solvents of a cellulose ester film]. The manufactured cellulose ester film is kept and conveyed in the condition of a long roll (roll), and is used for polarizing plate manufacture etc. In the state of a volume, the vaporization of the residual organic solvent from the cellulose ester film itself is scarce, it passes through it, so that what was rolled round especially by die length of 100m or more goes to a core, and since there is little vaporization of the residual organic solvent in the time, it will have distribution in the amount of residual organic solvents of the core of a volume, and the outermost surface. For this reason, there was a problem of having distribution of Rt also in a volume. Moreover, since the amount of residual organic solvents was changed also according to a storage time or storage conditions, it was difficult [it] to manufacture a polarizing plate, checking Rt value which is in the condition by which Rt was stabilized or was stabilized.

[0070] Since the optical film of this invention does not use a solvent substantially at a film production process, it is possible to offer a cellulose ester film with Rt which the amount of residual organic solvents contained in the cellulose ester film rolled round after film production was stabilized, and is under 0.1 mass % and was stabilized by this more than before. It became possible to offer a cellulose ester film with Rt especially stabilized also in the roll of a long picture 100m or more. About the length of a volume, especially a limit does not have this cellulose ester film, and even if they are 1500m, 2500m, and 5000m, it is used preferably. 500nm or less, it is still more desirable, 300nm or less is desirable still more desirable, 0-150nm or less is desirable still more desirable, and 30-100nm of Rt is desirable. Moreover, it is desirable that it is less than **15%, it is desirable that it is less than **20%, and it is [it is desirable that it is less than **10%, and] it is desirable that it is less than **30%, and desirable [as for fluctuation of Rt, or the width of face of distribution, it is desirable that it is less than **50%, and] that it is less than **5%. It is that there is no fluctuation of Rt most preferably.

[0071] Moreover, the above-mentioned cellulose ester film has good spreading nature. In the optical film using a cellulose ester film, in order to give various functions, an antistatic layer, a hardening resin layer, an acid-resisting layer, an easy-bonding layer, an anti-glare layer, an optical compensation layer, etc. can be painted at a spreading process. With the cellulose ester film produced by the conventional solution casting method, spreading nature might change by the elapsed time after manufacture. In order to solve this problem, as a result of repeating examination wholeheartedly, it became clear that the amount of residual organic solvents of a cellulose ester film was a cause.

[0072] When painting with the spreading constituent containing the solvent made to dissolve or swell cellulose ester especially, when there were many amounts of residual organic solvents of a cellulose ester film, brushing was caused, and it was checked that a detailed crack occurs in a paint film. Although it has become clear that it depends for these phenomena also on a spreading environment, the cause is not specified completely.

[0073] With the above-mentioned cellulose ester film, in order to give various functions, when painting stratum functionale, such as an antistatic layer, a hardening resin layer, an acid-resisting layer, an anti-glare layer, an easy-bonding layer, an optical compensation layer, and an orientation layer, at a spreading process, even if it painted with the spreading constituent containing the solvent made to dissolve or swell cellulose ester, it was checked that it is stabilized and good spreading nature can be obtained. Moreover, even when a spreading layer is prepared in this cellulose ester film, since it is usually thinner than the thickness of a cellulose ester film, the thickness of a spreading layer can acquire the value stabilized by the above-mentioned Rt value.

[0074] It decreases more, and it is rare for such spreading failure to take place that the amount of residual organic solvents is under 0.1 mass %, and it is [it is still more desirable that it is under 0.05 mass %, and] still more desirable especially that it is under 0.03 mass % at under 0.08 mass %. It is desirable that it applies to a front face (besides) from the core especially in the state of a roll (roll), and is in the above-mentioned range.

[0075] The amount of residual organic solvents can be measured by the head space gas-chromatograph method. That is, the cellulose ester film of a known amount is heated for 20 minutes at 120 degrees C within a well-closed container, and the quantum of the organic solvent contained in the gaseous phase in the well-closed container is carried out by the gas chromatograph. From this result, the amount of residual organic solvents (%) is computable.

[0076] The cellulose ester film before the amount (%) of residual organic solvents = residual organic solvent (mass g) / heat-treatment (g)

Or the amount of residual organic solvents (%) can also be calculated by the bottom type from the mass change before and behind heating.

[0077] The cellulose ester film before the mass (difference g) / heat-treatment of the cellulose ester film before and behind amount (%) of residual organic solvents = heat-treatment (g)

When a film contains moisture, a residual organic solvent content (%) can be calculated with the value which calculated the moisture content (g) further contained in the cellulose ester film by the option, and deducted and calculated the mass (g) of moisture from the mass difference (g) of the cellulose ester film before and behind the aforementioned heat-treatment.

[0078] Although it is difficult to make below into 0.1 mass % the amount of residual organic solvents of the cellulose ester film produced by the solution casting method (%) and a desiccation process long for that purpose is required, according to this approach, a cellulose ester film with the property which could obtain the cellulose ester film of a very low residual organic solvent content, and was excellent in cheap cost as a polarizing plate protection film can be obtained.

[0079] The optical film of this invention may make a plasticizer, an ultraviolet ray absorbent, a plasticizer, a slipping agent, a mat agent, etc. contain by the request other than cellulose ester.

[0080] As a plasticizer, for example, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, Cresyl phenyl phosphate, octyl diphenyl phosphate,

Diphenyl biphenyl phosphate, trioctylphosphate, tributyl phosphate, The plasticizer of phosphoric ester systems, such as trinaphthyl phosphate, trixylyl male FETO, and tris alt.-biphenyl phosphate, Diethyl phthalate, dimethoxy ethyl phthalate, dimethyl phthalate, The plasticizer of phthalic ester systems, such as dioctyl phthalate, dibutyl phthalate, and G 2-ethylhexyl phthalate, The plasticizer of glycolic-acid ester systems, such as a triacetin, tributyrin, butyl phthalyl butyl glycolate, ethylphthalylethyl glycolate, methyl phthalyl ethyl glycolate, and butyl phthalyl butyl glycolate, etc. is mentioned. Especially, the plasticizer of a phthalic ester system or a glycolic-acid ester system is desirable from being hard to cause hydrolysis of cellulose ester. Moreover, it is desirable that a plasticizer 20 degrees C or less is contained for the congealing point. As such a plasticizer, tricresyl phosphate, cresyl phenyl phosphate, tributyl phosphate, diethyl phthalate, dimethyl phthalate, dioctyl phthalate, dibutyl phthalate, G 2-ethylhexyl phthalate, ethylphthalylethyl glycolate, etc. are mentioned, for example.

[0081] Moreover, what especially has a non-volatile also in a plasticizer is used preferably. The vapor pressure in 200 degrees C is the compound of 10 or less mmHgs, and a non-volatile plasticizer is a thing of a property which has very low vapor pressure and has low volatility. Five or less mmHgs are 1 or less mmHg still more preferably preferably. The non-volatile phosphoric ester specifically indicated by Patent Publication Heisei No. 501040 [six to] is mentioned, for example, arylene bis(diaryl phosphate) ester is desirable.

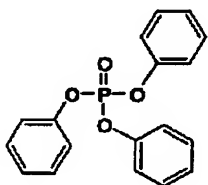
[0082] In this invention, the example of a desirable plasticizer is illustrated below.

[0083]

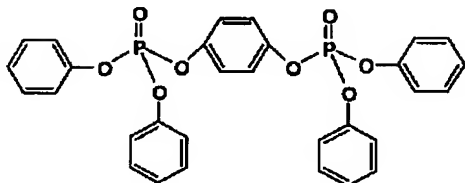
[Formula 1]

可塑剂例示化合物

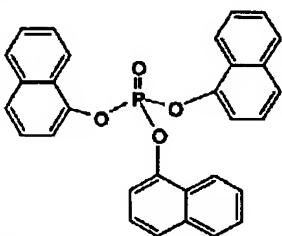
可塑剂1



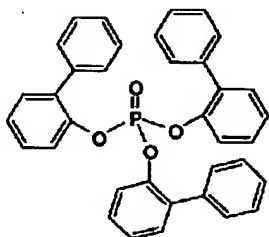
可塑剂2



可塑剂3



可塑剂4



[0084] From a viewpoint of dimensional stability, the content of the above plasticizer has desirable 0.1 - 30 mass % to cellulose ester, and its 0.5 - 15 mass % is especially desirable.

[0085] In addition, the flexibility of a cellulose ester film is raised and it is the workability (it is slit processing or blanking, and if such workability is bad, a cutting plane will become saw-like and scraps will be generated.) of a film. and -- if these waste adheres to a film -- the liquid crystal display engine performance -- bad -- becoming -- since it becomes good, 20 degrees C or less and the direction especially with much plasticizer 14 degrees C or less have the desirable congealing point.

[0086] As an ultraviolet ray absorbent, it excels in the absorbing power of ultraviolet rays with a wavelength of 370nm or less from a viewpoint of degradation prevention of liquid crystal, and what has few absorption of the light with a wavelength [the

viewpoint of liquid crystal display nature to] of 400nm or more is desirable. For example, the benzophenone system of the "latest [of a giant-molecule additive] technical" 100-page (1987) CMC Co. **, a benzotriazol system, an acrylate system, a SARISHI rate system, an oxanilide system, a HINDATO amine system, a nickel system, etc. are mentioned. They are a benzophenone system and a benzotriazol system preferably.

[0087] Although the example of an ultraviolet ray absorbent is given to below, this invention is not limited to these.

UV-1:2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol UV-2:2-(2'-hydroxy-3' --) 5'-G tert-buthylphenyl benzotriazol UV-3:2-(2'-hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methylphenyl) benzotriazol UV-4:2-(2'-hydroxy-3' --) 5'-G tert-buthylphenyl-5-chlorobenzo triazole UV-5:2-(2'-hydroxy-3'-(3", 4", 5"6"-tetrahydro phthalimidomethyl)-5'-methylphenyl) benzotriazol UV-6 : 2,2-methylene bis (4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-(2H-benzotriazol-2-IRU) phenol)

UV-7:2-(2'-hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzo triazole UV-8:2-(2H-benzotriazol-2-IRU)-6-(straight chain and side-chain dodecyl)-4-methyl phenol (product made from TINUVIN171:Ciba)

UV-9: Mixture of octyl-3-[3-tert-butyl-4-hydroxy-5-(chloro-2H-benzotriazol-2-IRU) phenyl] propionate and 2-ethylhexyl-3-[3-tert-butyl-4-hydroxy-5-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU) phenyl] propionate (product made from TINUVIN109:Ciba)

Moreover, as an ultraviolet ray absorbent, a macromolecule ultraviolet ray absorbent can also be used preferably and an ultraviolet ray absorbent given in JP,6-148430,A polymer type is used especially preferably.

[0088] In this invention, as for an ultraviolet ray absorbent, it is desirable to do 0.1-20 mass % addition of, it is desirable to do 0.5-10 mass % addition of, and also it is desirable to do 1-5 mass % addition of.

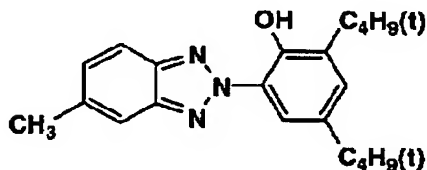
[0089] In this invention, the example of a desirable ultraviolet ray absorbent is illustrated below.

[0090]

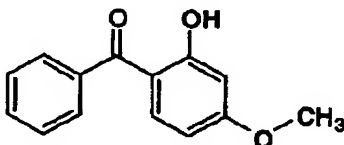
[Formula 2]

紫外線吸収剤例示化合物

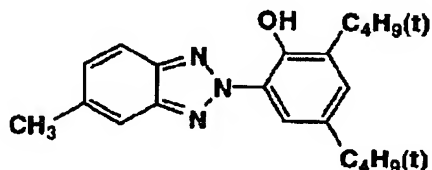
紫外線吸収剤1



紫外線吸収剤2



紫外線吸収剤3



[0091] Since these have many effectiveness with more desirable using two or more sorts together, it is desirable that manufacture conditions, a service condition, etc. search for the optimal combination suitably. The amount used is the range of 0.01 - 10 mass % to cellulose ester, and is 0.1 to 5 mass % from the point of coloring preferably. The high thing of an ultraviolet ray absorbent of thermal stability is desirable.

[0092] In the cellulose ester in this invention, in order to give slipping nature, particles, such as a mat agent, can be added. As a particle, the particle of an inorganic compound or the particle of an organic compound is mentioned.

[0093] As an inorganic compound, it is the inorganic compound and zirconium dioxide in which the compound containing silicon, a silicon dioxide, an aluminum oxide, a zirconium dioxide, a calcium carbonate, talc, clay, a baking kaolin, a baking calcium silicate, a hydration calcium silicate, an aluminum silicate, a magnesium silicate, calcium phosphate, etc. contain silicon desirable still more preferably, and a silicon dioxide is used especially preferably.

[0094] as the particle of a silicon dioxide -- Aerosil R972, R972V, and R974 and R -- commercial items, such as 812,200,200V, 300, and R202, OX50, TT600 (above product made from Japanese Aerosil), can be used.

[0095] As a particle of a zirconium dioxide, commercial items, such as Aerosil R976 and R811 (above product made from Japanese Aerosil), can be used, for example.

[0096] As an organic compound, polymers, such as silicone resin, fluororesin, and acrylic resin, are desirable, and silicone resin is used preferably especially, for example.

[0097] what has especially the network structure of three dimensions also in the above-mentioned silicone resin -- desirable -- for example, the toss pearl 103 -- said -- 105 -- said -- 108 -- said -- 120 -- said -- 145 -- said -- 3120 -- and -- said -- the commercial item which has trade names, such as 240 (above, Toshiba Silicone make), can be used.

[0098] As primary mean particle diameter of the particle concerning this invention, from a viewpoint of stopping Hayes low, 20nm or less is 16-5nm desirable still more preferably, and is 12-5nm especially preferably.

[0099] Measurement of the primary mean particle diameter of the particle concerning this invention observed the particle with the transmission electron microscope (one 500,000 to 2 million times the scale factor of this), observed 100 particles, and was made into primary mean particle diameter with the average.

[0100] Although it can carry out by kneading the addition approach of these particles with a conventional method etc., after carrying out mixed distribution of the particle, the cellulose ester, plasticizer, and/or ultraviolet ray absorbent which were especially distributed to the solvent beforehand preferably, it is desirable at the point that melt with uniform considering as the solid which volatilized the solvent and using this in the manufacture process of cellulose ester melt is obtained etc.

[0101] The above-mentioned optical film can be produced with reference to the approach of a publication to U.S. Pat. No. 2,492,978, 2,739,070, 2,739,069, 2,492,977, 2,336,310, 2,367,603, 2,607,704, the British patent No. 64,071, 735,892, JP,45-9074,B, 49-4554, 49-5614, 60-27562, 61-39890, and 62-4208.

[0102] Moreover, on the occasion of the above-mentioned optical film manufacture, functional layers, such as an antistatic layer, a rebound ace court layer, an acid-resisting layer, a smoothability layer, a glue line, an anti-glare layer, and a barrier layer, may be painted in front of extension and/or in the back. Under the present circumstances, various surface treatment, such as corona discharge treatment, plasma treatment, and drug solution processing, can be performed if needed.

[0103] The clip grasping part of the cut film both ends may be reused as a raw material for films of a different form as a raw material for films of the same form, after grinding processing was carried out, or after processing granulation, depolymerization, a re-polymerization, etc. if needed. Moreover, the constituent containing the cellulose ester from which additive concentration, such as the above-mentioned plasticizer, an ultraviolet ray absorbent, and a mat agent, differs can be co-extruded, and the cellulose ester film of a laminated structure can also be produced. For example, the cellulose ester film of configurations, such as a skin / core layer / skin, can be made. For example, a skin has many mat agents or they can be put only into a skin. Rather than a skin, many plasticizers and ultraviolet ray absorbents to a core layer can be put in, and may be put only into a core layer. Moreover, the class of a plasticizer and ultraviolet ray absorbent can also be changed by the core layer and the skin, for example, the plasticizer and/or ultraviolet ray absorbent of low volatility can be included in a skin, and the plasticizer which was excellent in the core layer at plasticity, or the ultraviolet ray absorbent excellent in ultraviolet absorption nature can also be added. Tg(s) of a skin and a core layer may differ and it is desirable that Tg of a core layer is lower than Tg of a skin. Moreover, the viscosity of the melt containing the cellulose ester at the time of melting flow casting may also differ by the skin and the core layer, and the viscosity or the viscosity of a viscosity \geq skin of a core layer of a viscosity $>$ core layer of a skin is sufficient as it.

[0104] In this invention, it is desirable that the length under the conditions of 105 degrees C and 5 hours for the cellulose ester film produced as mentioned above and horizontal dimension contraction are $\leq 0.1\%$ or less. Moreover, it is desirable that Hayes in 80-micrometer conversion of a cellulose ester film is 0.6% or less, especially the Hayes value is desirable still more desirable, and 0.5% or less of thing is 0.1% or less. In addition, there is especially no minimum of the Hayes value what is limited. Moreover, it is still more desirable that it is 18g or more, it is still more desirable that it is 15g or more, and it is [it is still more desirable that it is 20g or more, and] as for the tear reinforcement of the optical film of this invention, it is more desirable that it is 12g or more preferably that it is 10g or more, and still more desirable that it is 22g or more. Moreover, it is desirable that the tensile strength of a cellulose ester film is two or more [50Ns/mm], and it is desirable that an elastic modulus is two or more [3 kN(s)/mm]. Moreover, it is 0.35 or less that the dynamic friction coefficient of a cellulose ester film is 0.40 or less desirable still more preferably.

[0105] It excels in dimension stability, and dimension contraction in 80 degrees C and 90%RH is less than $\leq 0.5\%$, and the optical film of this invention is less than 0.3% still more preferably, is less than 0.1% still more preferably, is less than 0.08% still more preferably, is less than 0.06% still more preferably, and is less than 0.04% still more preferably.

[0106] It can be used as the optical film or polarizing plate protection film of this invention, and antistatic finish, clear rebound ace court processing, anti-dazzle processing, acid-resisting processing, easily-adhesive processing, etc. can be performed to a polarizing plate. Or the orientation film can be formed, a liquid crystal layer can be prepared, and an optical compensation function can also be given.

[0107] Antistatic finish gives the function which prevents charging this resin film in the case of the handling of a resin film, and, specifically, performs it by preparing the layer containing the ion conductivity matter or a conductive particle. Although the ion conductivity matter is matter containing the ion which is the support which shows electrical conductivity and carries the electrical and electric equipment here, an ionicity high molecular compound can be mentioned as an example.

[0108] As an ionicity high molecular compound, JP,49-23828,B, 49-23827, An anionic high molecular compound which is looked at by 47-28937; JP,55-734,B, JP,50-54672,A, JP,59-14735,B, 57-18175, As [see / 57-18176, 57-56059, etc.] The ionene mold polymer which has a dissociable group in a principal chain; JP,53-13223,B, 57-15376, 53-45231, 55-145783, 55-65950, 55-

67746, 57-11342, Cationic pendant mold polymer; which has a cationic dissociable group in a side chain which is looked at by 57-19735, 58-56858, JP,61-27853,A, and 62-9346 can be mentioned.

[0109] As for desirable one, it is [among these] desirable to contain the 4th class ammonium cation conductive polymer particle which has an ionene conductive polymer or intermolecular bridge formation the conductive matter is indicated to be by the conductive particle and JP,9-203810,A which consist of metallic oxides or these multiple oxides as desirable conductive matter which is carrying out the shape of a particle, carries out micro-disperse of these into the above-mentioned resin, adds, and is used for these. As a desirable particle size, it is the range of 5nm - 10 micrometers, and depends for the still more desirable range on the class of particle used.

[0110] As an example of the metallic oxide which is a conductive particle, ZnO, TiO₂, SnO₂, aluminum 2O₃, In₂O₃, SiO₂, MgO, BaO and MoO₂, V₂O₅ grades, or these multiple oxides are desirable, and especially ZnO, TiO₂, and SnO₂ are desirable. To ZnO, addition of Sb, Nb, a halogen, etc. is effective as an example containing a heteroatom to addition of Nb, Ta, etc., and SnO₂ to addition of aluminum, In, etc., and TiO₂, for example. Although the addition of these heteroatoms has the desirable 0.01-25-mol range of %, the 0.1-15-mol especially range of % is desirable.

[0111] Moreover, as for especially the volume resistivity of these metallic-oxides fine particles that has such conductivity, it is desirable that are below 105-ohmcm, and primary particle diameter is 100A or more 0.2 micrometers or less, and contains in a conductive layer the fine particles in which the major axis of higher order structure has the structure of 30nm or more specification which is 6 micrometers or less 20% or less 0.01% or more with the volume fraction below 107-ohmcm.

[0112] Moreover, the description of the bridge formation mold cationic conductive polymer as a dispersibility granular polymer Since the cation component in a particle can be given to high concentration and high density, In spite of not seeing conductive degradation but often distributing the particle comrade in the state of distribution under low relative humidity it not only having the outstanding conductivity, but It has the adhesive property which excelled also in film reinforcement strongly in the film formation process after spreading since a particle comrade's adhesive property was also good, other matter, for example, base material, and excels in chemical resistance.

[0113] Generally the dispersibility granular polymer which is a cationic conductive polymer of these bridge formation mold used for an antistatic layer is in the grain-size range of about 10nm - 0.3 micrometers, and the grain size of the range of 50nm - 0.15 micrometers is used preferably. Although the "dispersibility graininess polymer" used here is visible to transparency or the solution which became muddy slightly with visual observation, it is a polymer which is visible as a granular distribution object under an electron microscope. The upper foreign matter failure can be prevented by using the spreading constituent with which bigger dust (foreign matter) than the particle diameter equivalent to the upper thickness is not substantially contained in a lower layer spreading constituent.

[0114] 0.5 - 4 mass section has [the ratio of this particle and resin] desirable resin in respect of adhesion to the particle 1 mass section, and it is especially desirable that resin is 1 - 2 mass section to the particle 1 mass section in the adhesion after UV irradiation.

[0115] The resin used here For example, cellulose diacetate, cellulose triacetate, Cellulose acetate butylate, cellulose acetate phthalate, Or cellulotics, such as nitrocellulose, polyvinyl acetate, Polyester, such as polystyrene, a polycarbonate, polybutylene terephthalate, or a copoly butylene / call / isophthalate, Polyvinyl alcohol, a polyvinyl formal, a polyvinyl acetal, Polyvinyl alcohol derivatives, such as a polyvinyl butyral or polyvinyl benzal, The norbornene system polymer, polymethylmethacrylate containing a norbornene compound, Especially although a copolymer with resin can be used in addition to this with acrylic resin, such as polyethyl methacrylate, polypropylene pill chill methacrylate, poly butyl methacrylate, and polymethyl acrylate, or acrylic resin, it is not limited to these. In this, a cellulosic or acrylic resin is desirable and acrylic resin is used further most preferably.

[0116] As resin used for resin layers, such as an antistatic layer, weight average molecular weight exceeds 400,000 and the above-mentioned thermoplastics whose glass transition point is 80-110 degrees C is desirable in respect of the field quality of an optical property and a spreading layer.

[0117] A glass transition point is JIS. K7121 can be asked by the approach of a publication. As for the resin used here, it is desirable that it is more than 80 mass % still more preferably more than 60 mass % of the whole resin currently used in the lower layer, and actinic-rays hardenability resin or heat-curing resin can also be added if needed. These resin is painted in the condition of having dissolved in the suitable above-mentioned solvent as a binder.

[0118] The following solvent is preferably used for the spreading constituent for painting an antistatic layer. Especially although the solvent (methylene chloride) of a hydrocarbon, alcohols, ketones, ester, glycol ether, and others can be used as a solvent, mixing suitably, it is not limited to these.

[0119] By evaporation, the solvent with the boiling point low among these solvents tends to make the moisture in air dew, and tends to incorporate moisture in a spreading constituent at a preparation process and a spreading process. Especially, at the time of a rainfall, it is easy to be influenced of a humidity rise by external, and the effect becomes remarkable in the environment more than 65% of humidity RH. The dissolution time amount of resin turns into long duration especially at a preparation process, or the time amount from which the spreading constituent is exposed to air at the spreading process becomes long, or the effect becomes large when the touch area of a spreading constituent and air is large.

[0120] Benzene, toluene, a xylene, a hexane, a cyclohexane, etc. are mentioned as the above-mentioned hydrocarbons. As alcohols A methanol, ethanol, n-propyl alcohol, iso-propyl alcohol, n-butanol, 2-butanol, a tert-butanol, a pentanol, 2-methyl-2-butanol, a cyclohexanol, etc. are mentioned. As ketones An acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone, etc. are mentioned. As ester Methyl formate, ethyl formate, methyl acetate, isopropyl acetate, amyl acetate, ethyl lactate, methyl lactate, etc. are mentioned. As glycol ether (C1-C4) Methyl Cellosolve, ethyl Cellosolve, propylene glycol monomethyl ether (PGME), The propylene glycol monoethyl ether, the propylene glycol mono--n-propyl ether, Propylene glycol mono-isopropyl ether, the propylene glycol monobutyl ether, or as propylene glycol monochrome (C1-C4) alkyl ether ester A methylene chloride, N-methyl pyrrolidone, etc. are mentioned as a solvent of propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, and others. Although not limited to especially these, the solvent which mixed these suitably is also used preferably.

[0121] The approach of applying the spreading constituent in this invention can be applied so that it may become 0.1-10-micrometer desiccation thickness by the extrusion coat approach which uses the hopper of a publication for a doctor coat, an

extrusion coat, a slide coat, a roll coat, a gravure coat, a wire bar coat, a reverse coat, a curtain coat, an extrusion coat, or U.S. Pat. No. 2,681,294. It is applied so that it may usually become 0.1-1-micrometer desiccation thickness preferably.

[0122] A clear rebound ace court layer can be prepared in the optical film of this invention. As a clear rebound ace court layer, actinic-rays hardenability resin or heat-curing resin is used preferably.

[0123] An actinic-rays hardenability resin layer means the layer which uses as a main component the resin hardened through crosslinking reaction etc. by actinic-rays exposure like ultraviolet rays or an electron ray. Although ultraviolet-rays hardenability resin, electron ray hardenability resin, etc. are mentioned as a typical thing as actinic-rays hardenability resin, the resin hardened by the actinic-rays exposure of those other than ultraviolet rays or an electron ray is sufficient. As ultraviolet-rays hardenability resin, ultraviolet curing mold acrylic urethane system resin, ultraviolet curing mold polyester acrylate system resin, ultraviolet curing mold epoxy acrylate system resin, ultraviolet curing mold polyol acrylate system resin, or an ultraviolet curing mold epoxy resin can be mentioned, for example.

[0124] Ultraviolet curing mold acrylic urethane system resin can be easily obtained by making the monomer of the acrylate system which has further hydroxyl groups, such as 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate (only acrylate is displayed on acrylate below as what includes methacrylate), and 2-hydroxypropyl acrylate, react to the product which the isocyanate monomer or the prepolymer was made to react to polyester polyol generally, and was obtained (for example, JP,59-151110,A).

[0125] Ultraviolet curing mold polyester acrylate system resin can be easily obtained by making the monomer of 2-hydroxyethyl acrylate and a 2-hydroxy acrylate system react to polyester polyol generally (for example, JP,59-151112,A).

[0126] As an example of ultraviolet curing mold epoxy acrylate system resin, epoxy acrylate can be made into oligomer and the thing which made the reactant diluent and the photoreaction initiator add and react to this can be mentioned (for example, JP,1-105738,A). As this photoreaction initiator, it can be used from among a benzoin derivative, an oxime ketone derivative, a benzophenone derivative, a thioxan ton derivative, etc., being able to choose one sort or two sorts or more.

[0127] Moreover, as an example of ultraviolet curing mold polyol acrylate system resin, trimethylolpropane triacrylate, ditrimethylolpropanetetraacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, alkyl denaturation dipentaerythritol pentaacrylate, etc. can be mentioned. These resin is usually used with a well-known photosensitizer.

[0128] Moreover, the above-mentioned photoreaction initiator can also be used also as a photosensitizer. Specifically, these derivatives, such as an acetophenone, a benzophenone, a hydroxy benzophenone, a MIHIRAZU ketone, alpha-AMIROKI SIMM ester, and a thioxan ton, can be mentioned. Moreover, sensitizers, such as n butylamine, triethylamine, and tri-n-butyl phosphine, can be used in the case of use of the photoreaction agent of an epoxy acrylate system.

[0129] As for the photoreaction initiator contained in the ultraviolet-rays hardenability resin constituent except the solvent component which volatilizes after spreading desiccation, or a photosensitizer, it is desirable that it is especially 2.5 to 6 mass % of this constituent. At less than 2.5%, since an ultraviolet-rays hardenability resinous principle will decrease relatively if hardening inhibition is received, abrasion-proof nature falls and 6 mass % is conversely exceeded with the plasticizer and/or ultraviolet ray absorbent which are eluted from a resin film, abrasion-proof nature may fall to reverse, or field quality of a paint film may be worsened for spreading nature getting worse etc.

[0130] As a resin monomer, a partial saturation double bond can mention general monomers, such as methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, vinyl acetate, benzyl acrylate, cyclohexyl acrylate, and styrene, as one monomer, for example. Moreover, it can consider as a monomer with two or more partial saturation double bonds, and ethylene glycol diacrylate, propylene glycol diacrylate, a divinylbenzene, 1, 4-cyclohexane diacrylate, 1, 4-cyclohexyl dimethyl horse mackerel acrylate, the above-mentioned trimethylolpropane triacrylate, pentaerythritol tetra-acrylic ester, etc. can be mentioned.

[0131] As for the solid content concentration of the spreading constituent of an actinic-rays hardenability resin layer, it is desirable that it is ten to 95 mass %, and suitable concentration is chosen by the method of application.

[0132] Either can be used if it is the light source which generates ultraviolet rays as the light source for forming a hardening coat layer for actinic-rays hardenability resin by the photo-curing reaction. For example, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a carbon arc lamp, a metal halide lamp, a xenon lamp, etc. can be used. Although exposure conditions change with each lamps, the exposure quantity of light is 50 - 2000 mJ/cm² preferably that what is necessary is just to be about two 20 - 10000 mJ/cm. If it applies to a visible-ray field from a near ultraviolet ray field, it can be used by using the sensitizer which has the absorption maximum in the field.

[0133] It chooses suitably from the solvents of the solvent which paints the above-mentioned resin layer as a solvent at the time of painting an actinic-rays hardenability resin layer, for example, hydrocarbons, alcohols, ketones, ester, glycol ether, and others, or it is mixed, and can use. Preferably, the solvent which contains still more preferably propylene glycol monochrome (C1-C4) alkyl ether or propylene glycol monochrome (C1-C4) alkyl ether ester more than 5 - 80 mass % is used.

[0134] As a coater of ultraviolet-rays hardenability resin constituent coating liquid, well-known equipments, such as a gravure coating machine, a spinner coating machine, a wire bar coating machine, a roll coater, a reverse coating machine, an extrusion coating machine, and the Ayr doctor coating machine, can be used. 0.1-30 micrometers is suitable for coverage at wet thickness, and it is 0.5-15 micrometers preferably. A spreading rate is preferably performed by 10 - 60 m/min.

[0135] Although an ultraviolet-rays hardenability resin constituent irradiates ultraviolet rays from the light source after spreading desiccation is carried out, 0.5 seconds - 5 minutes of irradiation time are good, and it is more desirable from the hardening effectiveness of ultraviolet-rays hardenability resin, and working efficiency. [of 3 seconds - 2 minutes]

[0136] In order to slide on such a coat layer and to give a sex, an inorganic or organic particle can also be added. As a non-subtlety particle, for example, silicon oxide, titanium oxide, an aluminum oxide, Tin oxide, a zinc oxide, a calcium carbonate, a barium sulfate, talc, a kaolin, a calcium sulfate, etc. can be mentioned. As an organic particle Pori methacrylic acid methyl acrylate resin powder, acrylic styrene resin powder, Polymethylmethacrylate resin powder, silicone system resin powder, polystyrene system resin powder, Polycarbonate resin powder, benzoguanamine system resin powder, melamine system resin powder, Polyolefine system resin powder, polyester system resin powder, polyamide system resin powder, polyimide system resin powder, or polyfluoroethylene system resin powder can be mentioned, and it can add to an ultraviolet-rays hardenability resin constituent. It is desirable to carry out 0.1-5 mass section combination of the particle with a volume mean particle diameter of

0.005-0.1 micrometers to the resin constituent 100 mass section as mean particle diameter of these particle powder.

[0137] Moreover, a 0.1-10-micrometer particle and/or the aforementioned particle with a more big particle size can be added with the same quality of the material, and it can also consider as an anti-glare layer. It is desirable to add the particle of 0.5 - 20 mass %.

[0138] As mentioned above, these actinic-rays hardenability resin layer can also be prepared on resin layers, such as an antistatic layer. An antistatic layer or a clear rebound ace court layer is independent respectively, or the laminating of it can be carried out and it can be prepared. Specifically, it can prepare in one of fields, such as optical films with electrification prevention, such as Japanese Patent Application No. No. 291784 [11 to], JP,6-123806,A, 9-113728, and 9-203810, a polarizing plate protection film, and a cellulose ester film, through the direct or under-coating layer.

[0139] An acid-resisting layer can also be prepared in the optical film of this invention. As a configuration of an acid-resisting layer, the thing of the structure to which *****, such as a monolayer and a multilayer, carried out the laminating of a high refractive-index layer and the low refractive-index layer by turns as a multilayer thing is common.

[0140] As an example of a configuration, there are a thing of the two-layer order of a high refractive-index layer / low refractive-index layer, a thing by which the laminating is carried out to the order of a medium refractive index layer (layer with a refractive index higher than a transporence base material or a rebound ace court layer and a refractive index lower than a high refractive-index layer) / high refractive-index layer / low refractive-index layer in three layers from which a refractive index differs from a transporence base material side, and what carries out the laminating of further many acid-resisting layers is proposed. It is a desirable configuration to apply from endurance, an optical property, cost, productivity, etc. especially on the base material which has a rebound ace court layer in order of a high refractive-index layer / medium refractive index layer / low refractive-index layer.

[0141] The laminating of the low refractive-index layer is carried out to order toward a high (inside refraction layer may be prepared) refractive-index layer and air in a base material side, by setting it as a certain value to the wavelength of the optical thickness light of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer, what was made into the acid-resisting layered product is desirable especially as an acid-resisting layer, an optical interference layer is made and a refractive index and thickness can be computed by calculating them from measurement of a spectral reflectance.

[0142] The height of a refractive index is mostly decided with the metal or compound contained there, for example, Ti is high, Si is low, the compound containing F is still lower, and a refractive index is set up with such a combination.

[0143] In order to carry out the laminating of the multilayer acid-resisting layer serially on a transporence base material and to produce an acid-resisting layer The compound chosen from metal alkoxides, such as titanium and a zirconium, and the hydrolyzate of those as a high refractive-index layer in at least one of acid-resisting layers, The high refractive-index layer formed by applying the constituent containing an activity energy-line reactivity compound and an organic solvent, and irradiating an activity energy line, After applying the low refractive-index layer constituent which besides contains (an inside refraction layer may be prepared), the plantar-flexion chip box matter, and an organic solvent and considering as a low refractive-index paint film, activity energy is given, a low refractive-index layer is formed, and an acid-resisting layer is formed.

[0144] The desirable high refractive-index layer in this invention among the multilayer **** acid-resisting layers on a transporence base material at least one layer At least one chosen from the metal alkoxide which does not have an activity energy-line reactivity radical, and its hydrolyzate The metal alkoxide compound of the activity energy-line reactivity expressed with the general formula (II) mentioned later, Moreover, the activity energy-line reactivity compound except the compound of this general formula (II) is contained preferably, after painting a high refractive-index constituent on this transporence base, an activity energy line is irradiated and the high refractive-index layer of the refractive index of arbitration is formed in a paint film.

[0145] At least one compound chosen from the metal alkoxide used for a high refractive-index layer, and its partial hydrolyzate, And which metal of the metal alkoxide compound of activity energy-line reactivity of a general formula (II) mentioned later is the same. As a metal, aluminum, Si, Ti, V, nickel, Cu, Zn, Y, Ga, germanium, Zr, In, Sn, Sb, Sr, La, Ta, Tl, W, Ce, and Nd can be mentioned. Which especially metallic compounds of the metal alkoxide compound of activity energy-line reactivity of a general formula (II) mentioned later are useful to changing the refractive index of the layer containing these-by UV irradiation. As a desirable metal, it is aluminum, Si, Ti, V, Zn, Y, Zr, In, Sn, Sr, Ta, Tl, W, and Ce, and they are Ti, Zr, Tl, In, and Sr as a desirable metal to which it is easy to change especially a refractive index (as Sr-TiO₂ complex). (as an In-Sn complex) In the case of Ti, reacting to light is known, but it is not known about changing the refractive index of the layer containing Ti compound by light.

[0146] Activity energy dosage required to change a refractive index, especially the amount of UV irradiation are comparable as the exposure which carries out reaction hardening of the below-mentioned ultraviolet-rays reactivity compound, and good. Moreover, it is possible by a plasma exposure, heat treatment, etc. as activity energy.

[0147] As a metal alkoxide which does not have an activity energy-line reactivity radical, although the thing of the carbon atomic numbers 1-10 is good, they are the carbon atomic numbers 1-4 preferably. Moreover, an alkoxide radical reacts like - metal atom-oxygen atom-metal atom - in response to hydrolysis, and the hydrolyzate of a metal alkoxide forms the layer which made and hardened the structure of cross linkage.

[0148] It considers as the example of the metal alkoxide which does not have an activity energy-line reactivity radical. As an alkoxide of;aluminum As an example of aluminum (O-CH₃)₃, aluminum (OC₂H₅)₃, aluminum (O-i-C₃H₇)₃, and aluminum(O-n-C₄H₉)₃;Si As an example of Si (OCH₃)₄, Si (OC₂H₅)₄, Si (O-i-C₃H₇)₄, and Si(O-t-C₄H₉)₄;Ti 2 - 10 **** of Ti (OCH₃)₄, Ti (OC₂H₅)₄, Ti (O-n-C₃H₇)₄, Ti (O-i-C₃H₇)₄, and Ti (O-n-C₄H₉)₄, and Ti (O-n-C₃H₇)₄, As an example of 2 - 10 **** of Ti (O-i-C₃H₇)₄, 2 - 10 **** of Ti (O-n-C₄H₉)₄, and V As an example of VO(OC₂H₅)₃;Zn, as an example of Zn(OC₂H₅)₂;Y, as an example of Y(OC₄H₉)₃;Zr 2 - 10 **** of Zr (OCH₃)₄, Zr (OC₂H₅)₄, Zr (O-n-C₃H₇)₄, Zr (O-i-C₃H₇)₄, and Zr (O-n-C₄H₉)₄; as an example of In As an example of In(O-n-C₄H₉)₃;Sn As an example of Sn (O-n-C₄H₉)₄ and Ta, Ce(OC₃H₇)₃ grade is mentioned as an example of W(OC₂H₅)₆;Ce as an example of Ta (OCH₃)₅, Ta (O-n-C₃H₇)₅, Ta (O-i-C₃H₇)₅, and Ta (O-n-C₄H₉)₅;W. It is independent, or two or more sorts of these can be combined, and can be used. Especially, 2 - 10 **** of Ti (O-n-C₃H₇)₄, Ti (O-i-C₃H₇)₄, Ti (O-n-C₄H₉)₄, and Ti (O-n-C₃H₇)₄, 2-10****; of Ti (O-n-C₄H₉)₄ -- Zr (O-i-C₃H₇)₄ and Zr (O-n-C₄H₉)₄; -- Si (OC₂H₅)₄ and especially Si (O-i-C₃H₇)₄ are desirable.

[0149] You may use it, making the above-mentioned metal alkoxide hydrolyze (a part or full hydrolysis), and it is obtained by hydrolyzing the above-mentioned metal alkoxide in an organic solvent under existence of an acid catalyst or a basic catalyst. As

this acid catalyst, organic acids, such as mineral acids and oxalic acid, such as a nitric acid and a hydrochloric acid, and an acetic acid, are good, and ammonia etc. is mentioned as a basic catalyst, for example.

[0150] The metal alkoxide itself carries out self-condensation of the layer containing the above-mentioned metal alkoxide compound, and it constructs for it a bridge and nets it. In order to promote the reaction, a catalyst and a curing agent can be used, and there are organometallic compounds, such as metal chelate compound and organic carboxylate, an organic silicon compound which has an amino group, a photo-oxide generating agent, etc. in them. Especially a desirable thing in these catalysts or a curing agent They are an aluminum chelate compound and an acid generator (photo-oxide generating agent) by light. As an example of an aluminum chelate compound Ethyl acetoacetate aluminum JIISOPUROPIRETO, Aluminiummonoacetylacetonatebisethylacetoacetate, It is aluminum tris-acetylacetonate etc. and benzyltriphenylphosphonium hexafluorophosphate, other phosphonium salt, the salt of triphenyl phosphonium hexafluorophosphate, etc. can be mentioned as an example of other photo-oxide generating agents.

[0151] It can consider as a stable spreading constituent by making it react to the spreading constituent containing the metal alkoxide which does not have the activity energy-line reactivity radical to be used, and/or its hydrolyzate with beta-diketone for preservation stabilization of coating liquid, and adding a chelate compound. As an example of this beta-diketone, although methyl acetoacetate, an ethyl acetoacetate, acetoacetic-acid-n-propyl, acetoacetic-acid-i-propyl, an acetylacetone, etc. can be mentioned, an ethyl acetoacetate is desirable especially from the field of stability. Although beta-diketone is used in 0.5-2 as a mole ratio to the above-mentioned metal alkoxide or its hydrolyzate, more desirable range is 0.8-1.2.

[0152] As for the activity energy-line reactivity compound except the compound of the metal alkoxide of activity energy-line reactivity of a general formula (II) mentioned later preferably used for a high refractive-index layer, what has two or more polymerization nature machines, such as the vinyl group in which a polymerization is possible, an allyl group, an acryloyl radical, a methacryloyl radical, an isopropenyl radical, and an epoxy group, and forms the structure of cross linkage or the network structure by activity energy-line exposure is desirable. An acryloyl radical, a methacryloyl radical, or an epoxy group is desirable from a rate of polymerization and a reactant point among these active groups, and polyfunctional monomer or oligomer is more desirable.

[0153] As the above-mentioned activity energy-line hardenability resin which has an acrylic radical or an methacrylic radical, ultraviolet curing mold acrylic urethane system resin, ultraviolet curing mold polyester acrylate system resin, ultraviolet curing mold epoxy acrylate system resin, ultraviolet curing mold polyol acrylate system resin, etc. can be mentioned.

[0154] Ultraviolet curing mold acrylic urethane system resin can be easily obtained by making the monomer of the acrylate system which has further hydroxyl groups, such as 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate (only acrylate is displayed on acrylate below as what includes methacrylate), and 2-hydroxypropyl acrylate, react to the product which the isocyanate monomer or the prepolymer was made to react to polyester polyol generally, and was obtained (for example, JP,59-151110,A).

[0155] Ultraviolet curing mold polyester acrylate system resin can be easily obtained by making 2-hydroxyethyl acrylate, glycidyl acrylate, and a thing monomer like an acrylic acid react to the hydroxyl group and carboxyl group of a polyester end generally (for example, JP,59-151112,A).

[0156] Ultraviolet curing mold epoxy acrylate system resin makes an acrylic acid, acrylic-acid chloride, and a monomer like glycidyl acrylate react to the hydroxyl group of the end of an epoxy resin, and is obtained.

[0157] As ultraviolet curing mold polyol acrylate system resin, ethylene glycol (meta) acrylate, polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, GURISERINTORI (meta) acrylate, trimethylolpropane triacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, alkyl denaturation dipentaerythritol pentaerythritol, etc. can be mentioned.

[0158] Although only the above-mentioned activity energy-line reactivity compound starts the above-mentioned activity energy-line reactivity compound to make photopolymerization or optical crosslinking reaction start, since the induction period of a polymerization is long or polymerization initiation is slow, it is desirable to use a photosensitizer and a photoinitiator and, thereby, it can bring a polymerization forward. These photosensitizers and photoinitiators can use a well-known thing. Specifically, these derivatives, such as an acetophenone, a benzophenone, a hydroxy benzophenone, a Michler's ketone, alpha-AMIROKI SIMM ester, tetramethyl URAMU monosulfide, and a thioxan ton, can be mentioned.

[0159] Moreover, in the case of the activity energy-line reactivity compound which has an epoxy acrylate radical, sensitizers, such as n butylamine, triethylamine, and tri-n-butyl phosphine, can be used. 0.1 - 15 mass section is enough as the amount of the photoreaction initiator used for starting the photoreaction at this activity energy-line reactivity compound, or a photosensitizer to the 100 mass sections of an ultraviolet-rays reactivity compound, and it is 1 - 10 mass section preferably. As for this sensitizer, what has the absorption maximum in a visible-ray field from a near ultraviolet ray field is desirable.

[0160] An activity energy-line reactivity epoxy resin is also used preferably. As an activity energy-line reactivity epoxy resin An aromatic series epoxy compound (poly glycidyl ether of a polyhydric phenol), for example, as the glycidyl ether of the reactant of hydrogenation bisphenol A or bisphenol A, and epichlorohydrin, epoxy novolak resin, and an aliphatic series epoxy resin Aliphatic series polyhydric alcohol or the poly glycidyl ether of the alkylene oxide addition product, There are a homopolymer of the poly glycidyl ester of aliphatic series long-chain polybasic acid, glycidyl acrylate, or glycidyl methacrylate, a copolymer, etc. as the example of representation Ethylene glycol diglycidyl ether, propylene glycol diglycidyl ether, Diethylene-glycol diglycidyl ether, dipropylene glycol diglycidyl ether, Tripropylene glycol glycidyl ether, 1,4-butanediol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, nona propylene glycol diglycidyl ether, Neopentyl glycol diglycidyl ether, glycerol triglycidyl ether, JIGURISE roll triglycidyl ether, JIGURISE roll tetraglycidyl ether, Trimethylolpropane triglycidyl ether, pentaerythritol triglycidyl ether, Pentaerythritol tetraglycidyl ether, the poly glycidyl ether of a sorbitol, An alicyclic epoxy compound, 3 [for example,], 4-epoxycyclohexyl methyl - 3' and 4'-epoxy cyclohexane carboxylate, 2-(3, 4-epoxycyclohexyl -5, 5-spiro - 3' and 4'-epoxy) cyclohexane-meta-dioxane, A bis(3, 4-epoxycyclohexyl methyl) horse mackerel peat, vinylcyclohexene dioxide, A bis(3, 4-epoxy-6-methylcyclohexyl methyl) horse mackerel peat, 3, 4-epoxy-6-methylcyclohexyl - 3' and 4'-epoxy-6-methylcyclohexane carboxylate, Methylenebis (3, 4-epoxy cyclohexane) dicyclopentadiene diepoxide, The JI (3, 4-epoxycyclohexyl methyl) ether of ethylene glycol, An ethylene screw (3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate), The diglycidyl ether of dicyclopentadiene diepoxide and tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate, The triglycidyl ether of tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate, The copolymerization object of

poly glycidyl acrylate, polyglycidylmethacrylate, glycidyl acrylate or glycidyl methacrylate, and other monomers, Polly 2-glycidylloxy ethyl acrylate, Polly 2-glycidylloxy ethyl methacrylate, The copolymerization object of 2-glycidylloxy ethyl acrylate, 2-glycidylloxy ethyl acrylate or 2-glycidylloxy ethyl methacrylate, and other monomers, A screw -2, 2-hydroxy cyclohexyl propane diglycidyl ether, etc. can be mentioned, and independent or the addition polymerization object combined two or more sorts can be mentioned. This invention is not limited to these compounds, but also contains the compound guessed from these.

[0161] As for an activity energy-line reactivity compound epoxy resin, monoepoxide can also blend and use an epoxy group for intramolecular according to the desired engine performance in addition to what it has two or more.

[0162] An activity energy-line reactivity compound epoxy resin forms a polymerization, the structure of cross linkage, or the network structure by cationic polymerization rather than is based on a radical polymerization. In order not to receive effect in the oxygen in the system of reaction unlike a radical polymerization, it is desirable activity energy-line reactivity resin.

[0163] Ethyl sulfonic-acid silver, Pori boron ****, etc. can be used preferably. A useful activity energy-line reactivity epoxy resin carries out the polymerization of the compound which emits the matter which makes cationic polymerization start by activity energy-line exposure by the photopolymerization initiator or the photosensitizer. Especially a group of the double salt in the onium salt which emits the Lewis acid which carries out cationic polymerization by exposure is desirable.

[0164] This typical thing is a compound expressed with the following general formula (I).

General formula (I)

[(R1) a(R2) b(R3) c(R4) dZ] Inside of a +w[MeXv]-w type, A cation is with onium **, Z is S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, O, a halogen (for example, I, Br, Cl), or N=N (diazo), and R1, R2, R3, and R4 are the organic radicals which may differ even if the same. a, b, c, and d are the integers of 0-3, respectively, and a+b+c+d is equal to the valence of Z. Me is the metal or semimetal (metalloid) which is the neutral atom of a halogenide complex, and are B, P, As, Sb, Fe, Sn, Bi, aluminum, calcium, In, Ti, Zn, Sc, V, Cr, Mn, Co, etc. X is a halogen, w is the charge of the net of halogenation complex ion, and v is the number of the halogen atoms in halogenation complex ion. What subtracted the valence of a neutral atom Me from v is set to w.

[0165] As an example of anion [MeXv]-w of a compound expressed with the above-mentioned general formula (I), tetrafluoroborate (BF₄-), tetrafluoro phosphate (PF₄-), tetrafluoro antimonate (SbF₄-), tetrafluoro ARUSENETO (AsF₄-), hexa chloro antimonate (SbCl₄-), etc. can be mentioned. Furthermore, the anion of (OH-) can also be used for anion [MeXv]-w.

Moreover, as other anions, perchloric acid ion (ClO₄-), trifluoromethyl sulfite ion (CF₃SO₃-), fluorosulfonic acid ion (FSO₃-), toluenesulfonic acid ion, a trinitrobenzene acid anion, etc. can be mentioned.

[0166] It is effective especially to use aromatic series onium salt as a cationic initiator also especially in such onium salt. An aromatic series halo NIUMU salt given in JP,50-151996,A, 50-158680, etc. especially, JP,50-151997,A, 52-30899, 59-55420, VIA group aromatic series onium salt given in 55-125105 etc., JP,56-8428,A, Thio pyrylium salt given in aromatic series diazonium salt given in oxo-sulfonium salt given in 56-149402, 57-192429, etc., JP,49-17040,B, etc., U.S. Pat. No. 4,139,655, etc. is desirable. Moreover, an aluminum complex, a photodegradable silicon compound system polymerization initiator, etc. can be mentioned. The above-mentioned cationic initiator and photosensitizers, such as a benzophenone, benzoin iso-propyl ether, and a thioxan ton, can be used together.

[0167] an activity energy-line hardening resin constituent -- setting -- a polymerization initiator -- general -- the activity energy-line hardenability epoxy resin (prepolymer) 100 mass section -- receiving -- desirable -- 0.1 - 15 mass section -- it is more preferably added in the range of 1 - 10 mass section. Moreover, it is desirable to be also able to use an epoxy resin together with the above-mentioned urethane acrylate mold resin, polyether acrylate mold resin, etc., and to use together an activity energy-line radical polymerization initiator and an activity energy-line cationic initiator in this case.

[0168] Binders, such as hydrophilic resin, such as well-known thermoplastics, thermosetting resin, or gelatin, can be used for an activity energy-line hardening resin content layer to the above-mentioned activity energy-line hardening resin, mixing. It is desirable to have a polar group in these resin in the molecule, and it can mention -COOM, -OH, -NR₂, -NR₃X, -SO₃M, -OSO₃M, -PO₃M₂, -OPO₃M (R expresses a hydrogen atom and an alkyl group for the acid with which it is here, and M forms a hydrogen atom, alkali metal, or ammonium, and X forms an amine salt), etc. as a polar group.

[0169] Next, the metal alkoxide compound of activity energy-line reactivity of a general formula (II) is explained.

[0170] General formula (II)

O is an oxygen atom and R1 is an activity energy-line reactivity radical here. M(R1) m(R2) n(OR3) p -- A vinyl group, an isopropenyl radical, an allyl group, an acryloyl radical, a methacryloyl radical, The radical which has an epoxy group is expressed, R2 expresses the aliphatic hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1-4, R3 expresses the aliphatic hydrocarbon radical or hydrogen atom of the carbon atomic numbers 1-4, and it is m+n+p=q. q is a metaled valence, it is q-1>=m>=1, q-1>=p>=1, and q-1>=n>=0, and m, n, and p express a positive integer.

[0171] R1 of the metal alkoxide compound of activity energy-line reactivity of a general formula (II) has the functional group of partial saturation double bond character by the activity energy-line reactivity radical, and an acryloyl radical, a methacryloyl radical, or its an epoxy group is desirable from a reactant speed among the above. Moreover, in case it reacts, especially the epoxy group that is not influenced of oxygen is desirable. The alkoxy group of R3O reacts continuously to a metallic oxide, receiving hydrolysis like the metal alkoxide which does not have the above-mentioned activity energy-line reactivity radical.

[0172] The metal alkoxide compound of this activity energy-line reactivity reacts mutually, receiving hydrolysis with the metal alkoxide compound which does not have the above-mentioned activity energy-line reactivity radical, is incorporated into a metallic-oxide matrix, and it joins together and it constructs a bridge.

[0173] The metal alkoxide compound of said activity energy-line reactivity reacts mutually, receiving hydrolysis with the metal alkoxide compound which does not have the above-mentioned activity energy-line reactivity radical, is incorporated into a metallic-oxide matrix, and it joins together and it constructs a bridge.

[0174] On the other hand, the polymerization also of the activity energy-line reactivity radical of the metal alkoxide compound of activity energy-line reactivity and the activity energy-line reactivity compounds other than this is carried out with an activity energy line, and they form a crosslinking bond mutually.

[0175] Both crosslinking bond of these serves as the synergistic effect, and the layer containing these comes to have a very high degree of hardness. It is thought that these structure of cross linkage is in the condition of the hybrid which the inorganic oxide and the organic polymer combined mutually. Since it is unifying unlike the condition that a metallic oxide and the organic

substance are intermingled, the condition of such a hybrid has a high degree of hardness, and phase separation cannot occur easily. Therefore, a homogeneous paint film tends to be made, a degree of hardness can be insufficient, it can become cloudy, or the trouble of permeability falling can be solved.

[0176] You may couple directly with the metal, and may join together through an oxygen atom, and the activity energy-line reactivity radical may mind the oxy-alkyl group.

[0177] As a concrete example of the metal alkoxide of this activity energy-line reactivity Vinyl trimethoxytitanium, BINIRUTORI (beta-methoxyethoxy) titanium, JIBINIRO pheasant methoxy titanium, glycidyl ethyl triethoxytitanium, gamma-acryloyloxypropyl tree n-propyl titanium, gamma-methacryloyloxy-n-propyl tree n-propyl titanium, JI (gamma-acryloyloxy-n-propyl) G n-propyl titanium, Acryloyloxy dimethoxy ethyl titanium, vinyl trimethoxy zircon, JIBINIRO pheasant methoxy zircon, acryloyloxy ECHIRUTORI ethoxy zircon, gamma-acryloyloxy-n-propyl tree n-propyl zircon, gamma-methacryloyloxy-n-propyl tree n-propyl zircon, JI (gamma-acryloyloxy-n-propyl) G n-propyl zircon, Acryloyloxy dimethoxy ethyl zircon, a vinyl dimethoxy thallium, A BINIRUJI (beta-methoxyethoxy) thallium, a JIBINIROKISHI methoxy thallium, An acryloyloxyethyl diethoxy thallium, a gamma-acryloyloxy-n-pro PIRUJI-n-propyl thallium, A gamma-methacryloyloxy-n-pro PIRUJI-n-propyl thallium, A JI (gamma-acryloyloxy-n-propyl)-n-propyl thallium, An acryloyloxy methoxy ethyl thallium, vinyltrimetoxysilane, A BINIRUTORI (beta-methoxyethoxy) silane, JIBINIRO pheasant methoxysilane, beta -(3, 4-epoxycyclohexyl)- Ethyl trialkoxysilane, Acryloyloxyethyl triethoxysilane, glycidyl ethyltriethoxysilane, A gamma-acryloyloxy-n-propyl tree n-propyl silane, A gamma-methacryloyloxy-n-propyl tree n-propyl silane, a JI (gamma-acryloyloxy-n-propyl) G n-propyl silane, an acryloyloxy dimethoxy ethyl silane, etc. can be mentioned.

[0178] The behavior of photopolymerization by the activity energy line to the activity energy-line reactivity radical of said general formula (II) used for a high refractive-index layer and the reaction radical of the activity energy-line reactivity compound except this general formula (II) used preferably is almost unchanging, and what has same photosensitizer, same photoinitiator, etc. of an activity energy-line compound except the above-mentioned general formula (II) is used.

[0179] Although activity energy lines can be used without a limit if they are ultraviolet rays, an electron ray, a gamma ray, etc. and are energy sources to which activity of the compound is carried out, ultraviolet rays and an electron ray are desirable, especially its handling is simple and its ultraviolet rays are desirable at the point that high energy is obtained easily. Either can be used if it is the light source which generates ultraviolet rays as the light source of the ultraviolet rays to which photopolymerization of the ultraviolet-rays reactivity compound is carried out. For example, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a carbon arc lamp, a metal halide lamp, a xenon lamp, etc. can be used. Moreover, ArF excimer laser, KrF excimer laser, an excimer lamp, or synchrotron radiation can be used. As for the exposure quantity of light, two or more are preferably desirable, although exposure conditions change with each lamps further 400 mJ/cm two or more 100 mJ/cm two or more 50 mJ/m. Ultraviolet rays may irradiate one layer of multilayer acid-resisting layers at a time, and may carry out laminating postoperativus irradiation. It is desirable to irradiate ultraviolet rays to a multilayer behind a laminating from the point of productivity. Moreover, it is efficient that an oxygen density carries out on 0.5% or less of conditions in this case, and it is desirable in respect of a cure rate.

[0180] Moreover, an electron ray can be used similarly. As an electron ray, the electron ray which is emitted from various electron ray accelerators, such as a cock loft WARUTON mold, a BANDE graph mold, a resonance transformation mold, an insulating core transformer mold, a linear model, the Dynamitron mold, and a RF mold, and which has the energy of 100-300keV preferably can be mentioned 50 to 1000 keV.

[0181] Plasma treatment can also be performed on the optical film of this invention. What performs plasma treatment continuously is desirable, and the thing of a publication is mentioned [Japanese Patent Application No. / No. 143206 / 11 to] as an example of these equipments. Although it cannot generally crawl since the time amount of plasma treatment etc. changes with conditions, there are plasma treatment gas conditions, field strength (a type of gas, gas concentration, gas-charging conditions, pressure, etc.), discharge conditions, etc. as conditions of plasma treatment. These are controllable suitably.

[0182] Generally as gas for processing, reactant gas, such as hydrogen, oxygen, nitrogen, a carbon dioxide, and fluorine content compound gas, is effective.

[0183] Moreover, in a plasma evolution method, in vacuum plasma electrodischarge treatment, it is necessary to introduce the above-mentioned reactant gas so that the ambient atmosphere may be maintained at the range of 6.6 to 2.7x103Pa. In order to make processing speed increase, it is desirable to adopt high power conditions as a counterelectrode by the high tension side if possible, but when field strength is raised too much, there is a case where a damage will be given to a base material.

[0184] In performing plasma discharge near the atmospheric pressure, unless inert gas, such as helium and an argon, is required and a rate with the above-mentioned reactant gas also makes [many] the rate of 60% or more and inert gas, stable discharge does not occur in inter-electrode. The rate of reactant gas is made [many / as possible] also here, and a damage will be given to a base material when field strength is raised too much similarly, although it is desirable in order for adopting high power conditions to make processing speed increase.

[0185] However, when impressing the electric field pulse-ized between counterelectrodes also near [atmospheric pressure] the above and generating the plasma, the above-mentioned inert gas can necessarily be unnecessary, and can make reactant gas concentration increase. Thereby, it becomes possible to increase a reaction rate greatly.

[0186] Especially a pulse voltage waveform may be the pulse shape which was not limited, for example, was indicated by drawing 1 [of JP,10-130851,A] (a) - (d). However, ionization of the gas in the case of plasma generating is efficiently performed, so that the build up time and falling time amount of a pulse are short. Especially, it is desirable that the build up time and falling time amount of a pulse are 40ns - 100 microseconds. In less than 40ns, if it is not realistic and exceeds 100 microseconds, a discharge condition will become unstable that it is easy to shift to an arc. It is 50ns - 5 microseconds more preferably. In addition, as for "build up time" here, electrical-potential-difference change shall point out the time amount which is negative continuously, as for the time amount whose electrical-potential-difference change is forward continuously, and "falling time amount." Furthermore, you may become irregular using pulse shape, build up time, and the pulse from which a frequency differs. It is suitable for such a modulation performing high-speed continuation surface treatment.

[0187] As for the frequency of pulse electric field, it is desirable that it is 1kHz - 100kHz. Processing takes time amount too much as it is less than 1kHz, and if it exceeds 100kHz, it will become easy to generate arc discharge. Moreover, as for the time amount

to which one pulse electric field are impressed, it is desirable that it is 1 - 1000 microseconds. Discharge becomes being less than 1 microsecond with an unstable thing, and if it exceeds 1000 microseconds, it will become easy to shift to arc discharge. It is 3 - 200 microseconds more preferably. "The time amount to which one pulse electric field are impressed" means ON time amount in the pulse electric field which consist of a repeat of ON and OFF which one pulse follows here.

[0188] Although the magnitude of the electrical potential difference impressed to a counterelectrode is decided suitably, when impressed by the electrode, it is desirable to make it the range in which field strength serves as 1 - 100 kV/cm. Processing takes time amount too much as it is less than 1 kV/cm, and if 100 kV/cm is exceeded, it will become easy to generate arc discharge.

Moreover, although processing speed increases, if it is gathered too much, it is so same that it is large to give a damage to a base material. Moreover, the pulse electric field superimposed on the direct current may be impressed.

[0189] In this invention, it is introduced in a processing container and the sheet-like base material with which surface treatment is presented is discharged so that it may be made to run the space between counterelectrodes continuously. Installation and discharge of the above-mentioned sheet-like base material can be performed by the well-known approach.

[0190] It is desirable to be maintained in the range whose atmospheric pressure of the processing interior of a room is 6.6 to 2.7x103Pa at the time of raw gas installation.

[0191] In these approaches, inert gas, such as an argon besides nitrogen (N₂) gas, hydrogen (H₂) gas, oxygen (O₂) gas, carbon-dioxide (CO₂) gas, ammonia (NH₃) gas, fluorine content compound gas, and a steam, etc. can be used as raw gas introduced into the processing room under reduced pressure.

[0192] In order to reduce the refractive index of this layer in the low refractive-index layer as the outermost layer, the low refractive-index matter containing a following fluorine atom or a following silicon atom contains.

[0193] At least one compound chosen from fluorine content resin, the compound formed from silicate oligomer, and the compound formed from SiO₂ sol and a reactant organic silicon compound as low refractive-index matter is mentioned, and the compound especially indicated by JP,7-126552,A, 7-188582, 8-48935, 8-100136, 9-220791, 9-272169, etc. is used preferably.

[0194] As fluorine content resin which can be preferably used for this invention, the polymerization object and fluorine content epoxy compound which mainly contain a fluorine content partial saturation ethylene nature monomer component can be mentioned.

[0195] As a fluorine content partial saturation ethylene nature monomer A fluorine-containing alkene, fluorine-containing acrylic ester, fluorine-containing methacrylic ester, Fluorine-containing vinyl ester, fluorine-containing vinyl ether, etc. can be mentioned. For example, tetrafluoroethylene, trifluoro ethylene, a trifluorochloroethylene, Vinylidene fluoride and vinyl fluoride, a trifluoro propylene, a heptafluoro propylene, Hexafluoropropylene, 2-BUROMO - 3, 3, and 3-trifluoro ethylene, A 3-BUROMO - 3, 3-difluoro ethylene, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6 and 6, and 6-nona fluoro-1-hexene, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, and 8-trideca fluoro-1-octene, 4-ethoxy - 1, 1, and 1-trifluoro-3-butene-2-ON, PENTADEKA fluoro octyl acrylate, tetrafluoro-3-(heptafluoro propoxy) propylacrylate, Tetrafluoro-3-(pentafluoro ethoxy) propylacrylate, Tetrafluoro-3-trifluoro methoxy propylacrylate, Undeca fluoro hexyl acrylate, nona fluoro pentyl acrylate, Octafluoropentyl acrylate, pentafluoro PIROPIRU acrylate, 2-heptafluoro butoxy ethyl acrylate, 2, 2, 3, 4 and 4, 4-hexafluoro butoxy acrylate, Trifluoroethyl acrylate, 2-(1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethoxy) ethyl acrylate, Trifluoro isopropyl methacrylate, ethyl methacrylate (2, 2, and 2-trifluoro-1-methyl), 2-trifluoroethoxy ethyl acrylate, trifluoroethylmethacrylate, 2-trifluoromethyl - 3, 3, and 3-trifluoro propylacrylate, 3-trifluoromethyl - 4, 4, and 4-trifluoro butyl acrylate, 1-methyl - 2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propylacrylate, 1-methyl - 2, 2, 3, 3, 4, 4, and 4-hepta-URUORO butyl acrylate, 2, 2, and 2-trifluoroethyl acrylate, 2, 2, 3 and 3, 3-pentafluoro propylacrylate, 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro isopropyl acrylate, 2, 2, 3, and 3-tetrafluoropropylacrylate, 2 and 2, 2-trifluoroethylmethacrylate, 2, 2, 3, 3, 4, 4, and 4-heptafluoro butyl acrylate, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, and 5-nona fluoro pentyl acrylate, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, and 6-undeca fluoro hexyl acrylate, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, and 7-trideca fluoro heptyl acrylate, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, and 8-PENTADEKA fluoro octyl acrylate, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, and 8-trideca fluoro octyl acrylate, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, and 10-nonadeca fluoro decyl acrylate, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, and 10-heptadeca fluoro decyl acrylate, 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro isopropyl acrylate, 2, 2, 3, and 3-tetrafluoropropylacrylate, 2, 2, 3, 3, 4 and 4, 4-hexafluoro butyl acrylate (the above acrylate may be methacrylate or alpha-fluoro acrylate), Vinyl trifluoroacetate, vinyl - 2, 2, and 2-trifluoro propionate, Vinyl - 3, 3, 3, 2, and 2-hepta-butyrate, 2 and 2, 2-trifluoroethyl vinyl ether, 1-(trifluoromethyl) ethenyl acetate, allyl compound trifluoroacetate, Allyl compound - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethyl ether, allyl compound - 1, 2, 3, 3, and 3-hexafluoro propyl ether, Ethyl - 4, 4, and 4-trifluoro crotonate, isopropyl - 2, 2, and 2-trifluoroethyl fumarate, Isopropyl - 2, 2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propyl fumarate, Isopropyl - 2, 2, 3, 3, 4, 4, and 4-heptafluoro butyl fumarate, Isopropyl - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, and 5-nona propyl pentyl fumarate, Isopropyl - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, and 6-undeca fluoro hexyl fumarate, Isopropyl - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, and 7-trideca fluoro heptyl fumarate, Isopropyl - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, and 8-PENTADEKA fluoro octyl fumarate, Isopropyl - 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, and 8-trideca fluoro octyl fumarate, Isopropyl - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, and 10-nonadeca fluoro DESHIRU fumarate, Isopropyl - 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, and 10-heptadeca fluoro DESHIRU fumarate, Isopropyl-2-trifluoromethyl - 3, 3, and 3-trifluoro propyl fumarate, Isopropyl-3-trifluoromethyl - 4, 4, and 4-trifluoro butyl fumarate, Isopropyl-1-methyl - 2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propyl fumarate, Isopropyl-1-methyl - 2, 2, 3, 3, 4, 4, and 4-heptafluoro octyl fumarate, tert-butyl - 2, 2, 3, 3, and 3-pentyl fluoropropyl blunder rate, tert-butyl - 2, 2, 3, 3, 4, 4, and 4-hepta-JURUORO butyl fumarate, tert-butyl - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, and 5-nona fluoro pentyl fumarate, tert-butyl - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, and 6-undeca fluoro hexyl fumarate, tert-butyl - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, and 7-trideca fluoro heptyl FUMARE - TO, tert-butyl - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, and 8-PENTADEKA fluoro octyl fumarate, tert-butyl - 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, and 8-trideca fluoro octyl fumarate, tert-butyl - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, and 10-nonadeca fluoro DESHIRU fumarate, tert-butyl 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, and 10-heptadeca fluoro DESHIRU fumarate, tert-butyl-2-trifluoromethyl - 3, 3, and 3-trifluoro propyl fumarate, tert-butyl-3-trifluoromethyl - 4, 4, and 4-trifluoro butyl fumarate, tert-butyl-1-methyl - 2, 2, 3, 3, and 3-pentyl fluoropropyl fumarate, tert-butyl-1-methyl - Although fluorine-containing partial saturation ethylene nature monomers, such as 2, 2, 3, 3, 4, 4, and 4-heptafluoro butyl fumarate, can be mentioned It is not limited to these. Moreover, even if a copolymerization partner's monomer contains a fluorine, and not contained, any are sufficient as it.

[0196] As the above-mentioned fluorine content monomer and a monomer which may be copolymerized For example, ethylene, a propylene, a butene, vinyl acetate, vinyl ethyl ether, A vinyl ethyl ketone, methyl acrylate, methyl methacrylate, Ethyl acrylate, propylacrylate, butyl acrylate, Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate, Butyl methacrylate, methyl-alpha-

fluoro acrylate, ethyl-alpha-fluoro acrylate, Propyl-alpha-fluoro acrylate, butyl-alpha-fluoro acrylate, Although copolymerization of cyclohexyl-alpha-fluoro acrylate, hexyl-alpha-fluoro acrylate, benzyl-alpha-fluoro acrylate, an acrylic acid, a methacrylic acid, alpha-fluoro acrylic acid, styrene, the styrene sulfonic acid, etc. may be carried out, it is not limited to these.

[0197] The refractive index of the independent resin of the above-mentioned fluorine content ethylenic unsaturated monomer The refractive index of independent resin RIMA of the monomer which does not contain the fluorine which is in about 1.33 to 1.42 range, and may be copolymerized Or more by 1.44, these are copolymerized at a rate of arbitration and it can use as fluorine content resin of the target refractive index. Moreover, although it is desirable that it is more than 50 mass % as for the fluorine content of the low refractive-index matter of this invention although the fluorine content resin of this invention and the resin which does not contain a fluorine may be mixed at a rate of arbitration and you may use it as a thing of the target refractive index, and it changes with things It is 60 to 90 mass % especially preferably. If fluorine content is in such range, in the case of a fluorine content polymer, the adhesive property over a lower base and a lower layer is excellent, and it is not only easy to process it by having good solubility to an organic solvent, but it can obtain the layer of high transparency and a low refractive index.

[0198] The usual radical polymerization initiator can be used for the polymerization initiator to which the polymerization of an alkene, acrylate, vinyl ester, or vinyl ether of the ** fluorine to be used etc. is carried out. As a concrete example of a polymerization initiator, azobisisobutyronitril, azobis cyclohexane carbonitrile, Azo system radical polymerization initiators, such as azobisvaleronitrile, a benzoyl peroxide, Organic peroxide system radical polymerization initiators, such as t-butyl hydroperoxide, cumene peroxide, and diacyl peroxide, Inorganic system radical polymerization initiators, such as ammonium persulfate and potassium persulfate, Various radical polymerization initiators, such as redox system polymerization initiators, such as a hydrogen-peroxide-ferrous-sulfate ammonium and ammonium persulfate-meta-sodium sulfite, etc. can be mentioned. Well-known radical polymerizations, such as solution polymerization, a bulk polymerization, an emulsion polymerization, a suspension polymerization, or radiation polymerization, can be carried out using these. Under the present circumstances, it is desirable that reaction temperature is 10-100 degrees C, and reaction time is 1 - 100 hours. Thus, as for the number average molecular weight of the fluorine content resin obtained, it is desirable that it is 1000-300000.

[0199] The fluorine content epoxy resin as fluorine content resin can be obtained by for example making the following epoxy compounds react with a conventional method.

[0200] As a fluorine content epoxy compound, as diglycidyl ether of 2-fluoro alkyl -1 and 2-diol, for example 4, 4, and 4-trifluoro -1, 2-butanediol diglycidyl ether, 4, 4, 5, 5, and 5-pentafluoro -1, 2-pentanediol diglycidyl ether, 4, 4, 5, 5, 6, 6, and 6-hexafluoro -1, 2-hexanediol diglycidyl ether, The 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, and 7-nona fluoro -1, 2-heptane diol diglycidyl ether, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, and 8-undeca fluoro -1, 2-octanediol diglycidyl ether, The 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, and 9-trideca fluoro -1, 2-nonane diol diglycidyl ether, The 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, and 10-trideca fluoro -1, 2-Deccan diol diglycidyl ether, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, and 11-HEPUPUTA deca fluoro -1, 2-undecane diol diglycidyl ether, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 12, 12, and 12-nonadeca fluoro -1, 2-dodeca diol diglycidyl ether, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 12, 12, 13, 13, and 13-eicosa fluoro -1, 2-tridecane diol diglycidyl ether, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, and 14-TORIKOSA fluoro -1, 2-tetradecane diol diglycidyl ether, The 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, and 12-heptadeca fluoro -1, 2-tetradecane diol diglycidyl ether, 4-trifluoromethyl - 5, 5, and 5-trifluoro -1, 2-heptane diol diglycidyl ether, 5-trifluoromethyl - 6, 6, and 6-trifluoro -1, 2-octanediol diglycidyl ether, 6-trifluoromethyl - 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, and 7-octyl fluoro -1, 2-nonane diol diglycidyl ether, 8-trifluoromethyl - The 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, and 9-dodeca fluoro -1, 2-nonane diol diglycidyl ether, 10-trifluoromethyl - 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, and 11-hexa deca fluoro -1, 2-dodecane diol diglycidyl ether, 12-trifluoromethyl - 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, and 13-eicosa fluoro -1, 2-tetradecane diol diglycidyl ether, 3-perfluoro-cyclopentyl -1, 2-propanediol diglycidyl ether, 3-perfluoro cyclohexyl -1, 2-propanediol diglycidyl ether, Perfluoro-cycloheptyl - 1, 2-propanediol diglycidyl ether, As fluorine-containing alkane end diol glycidyl ether, The perfluoro-cyclo octyl -1, 2-propanediol diglycidyl ether; for example Although 2, 2, 3, and 3-tetrafluoro-1,4-butanediol diglycidyl ether, 2, 2, 3, 3, 4, 4 and 5, 5-octafluoro -1, 6-hexanediol diglycidyl ether, etc. can be mentioned, it is not limited to these. Little use of the epoxy compound which does not contain the fluorine other than these may be carried out at extent which a refractive index seldom goes up. Although there is no limit in the structure of the fluorine content epoxy compound used here, little direction of use of the epoxy compound which has a benzene nucleus which raises a refractive index, or an alicyclic epoxy compound is good.

[0201] Another desirable low refractive-index matter is a compound formed from silicate oligomer.

[0202] As silicate oligomer used for the compound formed from silicate oligomer For example, a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, a tetra-PUROPI oxy-silane, Tetra-alkoxysilane, such as tetra-butoxysilane, tetrapod - 2, 2, and 2-trifluoroethoxy silane, A tetra--2-fluoroethoxy silane, tetrapod - 2, 2, 3, and 3-tetrafluoro-1-PUROPI oxy-silane, Tetrapod - 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro-2-PUROPI oxy-silane, Tetrapod - 2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro-1-PUROPI oxy-silane, A tetrapod -1, a 3-difluoro-2-PUROPI oxy-silane, tetrapod - 2, 2, 3, 3, 4, 4, and 4-heptafluoro-1-butoxysilane, Tetrapod - 2, 2, 3, 4, 4, and 4-hexafluoro-1-butoxysilane, a tetracyclo hexyloxy silane, or a tetra-phenoxy silane can be mentioned, and silicate oligomer is obtained by hydrolyzing these.

[0203] Like the above, a solvent is blended with the hydrolyzate which adds a catalyst and water to tetra-alkoxysilane and is obtained, and the hydrolyzate hardened by the approach of adding a curing catalyst and water subsequently is obtained. As this solvent, one being a sort or it being cheap using two sorts', and the property of a coat acquired are excellent in a methanol and ethanol, and it is desirable from a degree of hardness being good. Although isopropanol, n-butanol, isobutanol, an octanol, etc. can be used, it is in the inclination for the degree of hardness of the obtained coat to become low. the amount of solvents -- the partial hydrolysate 100 mass section -- receiving -- the 50 - 400 mass section -- it is the 100 - 250 mass section preferably.

[0204] As a curing catalyst, although an acid, alkali, an organic metal, a metal alkoxide, etc. can be mentioned, an acid especially an acetic acid, a maleic acid, oxalic acid, a fumaric acid, etc. are used preferably. an addition -- the partial hydrolysate 100 mass section -- receiving -- 1 - 10 mass section -- 1 - 5 mass section is preferably good. Moreover, about a water addition, it is [that what is necessary is just an amount more than the amount which a partial hydrolysate may hydrolyze 100% theoretically] good 100 - 300% considerable amount, and to add a considerable amount 100 to 200% preferably. Furthermore, it becomes that the property of the coat obtained by bridge formation by hydrolysis of tetra-alkoxysilane and condensation fully progressing according to this aging process excelled [that] in this invention. Aging should just leave oligomer liquid, and although above-

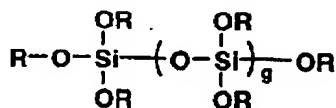
mentioned bridge formation is enough to acquire a desired film property, and the time amount to leave is required time amount and is based [which carries out extent advance] also on the class of specifically used catalyst, with a hydrochloric acid, in a room temperature, it is especially preferably enough in 8 hours - about one week in 1 hours or more and a maleic acid for several hours or more, and is usually around the 3rd. In some cases, it is better to take means for the time amount which requires aging to also affect surrounding temperature again, and to heat to near 20 degree C with an arctic background. Since gelation will take place if it heats at 100 degrees C or more, although aging generally progresses early at an elevated temperature, heating to at most 50-60 degrees C is appropriate. Moreover, about these silicate oligomer, it does not interfere, even if it is the denaturation object which denaturalized with the organic compound (a monomer, oligomer, polymer) which has functional groups other than the above, such as an epoxy group, an amino group, an isocyanate radical, and a carboxyl group, and it is also possible independent or to use together with the above-mentioned silicate oligomer.

[0205] Thus, although the silicate oligomer shown by the following general formula (III) is obtained, SiO₂ content in silicate oligomer is wanted to be 10 - 99% preferably 1 to 100%. At less than 1%, improvement in endurance is no longer found and such SiO₂ content does not demonstrate the effectiveness of this invention.

[0206]

[Formula 3]

一般式(III)



[0207] R may express hydrogen or the alkyl group of carbon numbers 1-4, the fluorine content cycloalkyl radical of carbon numbers 3-6, or a phenyl group, and each R may be the radical from which the same radical also differed. g is the integer of 1-20.

[0208] Although not restricted especially about the method of making a silicon layer form from these silicate oligomer For example, the solvent which does not check the optical-character ability of an optical film for silicate oligomer, For example, alcohol (a methanol, ethanol, isopropanol, etc.), Ethyl acetate, butyl acetate, cellosolve acetate, methyl glycol acetate, By methoxy butyl acetate, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone, a methylene chloride, toluene, a xylene, MINERAMU spirit, cresol, the xylenol, FUFURARU, etc. What is necessary is to dilute silicate oligomer with these, to paint on a base material and just to heat-treat to it with well-known equipments, such as a bar coating machine, a roll coater, a gravure coating machine, a reverse coating machine, and a lip coating machine.

[0209] Furthermore, another desirable low refractive-index matter is a compound formed from SiO₂ sol and a reactant organic silicon compound, and a low refractive-index layer is formed as SiO₂ gel film using the sol liquid containing SiO₂ sol and a reactant organic silicon compound. A silicon alkoxide is dissolved in the organic solvent suitable for spreading, and SiO₂ sol adds the water of a constant rate, it hydrolyzes and is prepared. The desirable example of the silicon alkoxide used for formation of SiO₂ sol is shown in the following general formula (IV).

[0210] General formula (IV)

(R') From R ", the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-10 is expressed, and Rin rSi (OR") s expression ' may differ, even if respectively the same. r+s is 4 and r and s are integers, respectively. Specifically A tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, a tetra-isopropanol POKISHI silane, A tetra--n-PUROPI oxy-silane, tetra--n-butoxysilane, tetra--sec-butoxysilane, Tetra--t-butoxysilane, a tetra-pentaethoxy silane, a tetra-PENTAISOPUROPI oxy-silane, A tetra-PENTA-n-PUROPI oxy-silane, tetra-PENTA-n-butoxysilane, Tetra-PENTA-sec-butoxysilane, tetra-PENTA-t-butoxysilane, Methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, a methyl TORIPUROPI oxy-silane, MECHIRUTORI butoxysilane, dimethyl JIMEKI methoxysilane, dimethyl diethoxysilane, Dimethyl methoxysilane, a dimethylethoxy silane, a dimethyl PUROPI oxy-silane, dimethyl butoxysilane, methyl dimethoxysilane, methyl diethoxysilane, hexyl trimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0211] It can consider as SiO₂ sol by dissolving the above-mentioned alkyl silicon alkoxide or a silicon alkoxide into a suitable solvent. As a solvent to be used, aromatic hydrocarbon, such as alcohol, such as a methyl ethyl ketone, isopropyl alcohol, a methanol, ethanol, methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, and butyl acetate, a ketone, ester, halogenated hydrocarbon, toluene, and a xylene, or such mixture are mentioned, for example. By the SiO₂ conversion which produce it noting that they hydrolyze and condense an alkyl silicon alkoxide or a silicon alkoxide 100%, more than 0.1 mass %, concentration is dissolved into the above-mentioned solvent so that it may become 0.1 - 10 mass % preferably. If the property of a request of the sol film formed as the concentration of SiO₂ sol is under 0.1 mass % cannot fully demonstrate but exceeds 10 mass % on the other hand, formation of transperance homogeneous membrane will become difficult. Moreover, in this invention, if it is less than the above solid content, it is also possible to use together the organic substance and an inorganic substance binder.

[0212] The water more than a complement is added to this solution at hydrolysis, it is 22-28 degrees C in temperature preferably, and 15-35 degrees C of stirring are performed preferably for 2 to 5 hours for 0.5 to 10 hours. In the above-mentioned hydrolysis, it is desirable to use a catalyst and acids, such as a hydrochloric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, or an acetic acid, are desirable as these catalysts. These acids can be preferably added as 0.005-10.0 mols/about 1 water solution about 0.001 to 40.0 mol/l, and the moisture in this water solution can be made into the moisture for hydrolysis.

[0213] In this invention, although the compound which adds an organic reaction nature silicon compound or its partial hydrolysate to the SiO₂ above-mentioned sol, and is obtained is used as low refractive-index matter, when only SiO₂ sol is applied, the film is very weak and what is easy to crack and fixes SiO₂ coat is required. In this invention, by using a reactant organic silicon compound together, it is combined by bridge formation and SiO₂ forms the strong film, and SiO₂ obtained sol is a transparent and colorless liquid, and is a stable solution whose pot life is about one month. To the base material, SiO₂ sol has good wettability and it is excellent in spreading nature.

[0214] A reactant organic silicon compound has a with a molecular weight of 3000 or less which has two or more radicals which carry out reaction bridge formation by the aforementioned heat or the ionizing radiation other than a reactant organic silicon compound (activity energy-line reactivity radical), for example, a polymerization nature double bond radical, desirable organic

reaction nature compound. Such a reactant organic silicon compound can mention piece end vinyl functionality polysilane, both-ends vinyl functionality polysilane, a piece end vinyl organic-functions polysiloxane, a both-ends vinyl organic-functions polysiloxane, the vinyl functionality polysilane to which these compounds were made to react, or a vinyl functionality polysiloxane.

[0215] In addition, vinyltrimetoxysilane, a BINIRUTORI (beta-methoxyethoxy) silane, JIBINIRO pheasant methoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl)-Ethyl trialkoxysilane, Acryloyloxyethyl triethoxysilane, glycidyl ethyltriethoxysilane, A gamma-acryloyloxy-n-propyl tree n-propyl silane, A gamma-methacryloyloxy-n-propyl tree n-propyl silane, a JI (gamma-acryloyloxy-n-propyl) G n-propyl silane, an acryloyloxy dimethoxy ethyl silane, etc. can be mentioned.

[0216] As for the reactant organic silicon compound like ****, it is desirable that it can be used at a rate of the about 0.1 to 50 mass section per said SiO₂ sol (solid content) 100 mass section.

[0217] Various kinds of additives can be added in the above-mentioned sol solution. The curing agent which promotes film production is used as an additive, and organic-acid solutions, such as an acetic acid of organic-acid metal salts, such as sodium acetate and an acetic-acid lithium, and a formic acid, are mentioned as these curing agents. An addition [as opposed to / the concentration of this organic solvent solution is about 0.01 to 0.1 mass % extent, and / a sol solution] is SiO₂ which exists in a sol solution. The range of about 0.1 to 1 mass section extent is desirable as the above-mentioned organic-acid salt to the 100 mass sections.

[0218] Furthermore, although the gel film finally obtained is used as a low refractive-index layer of an acid-resisting film, the refractive index may need to adjust it. For example, in order to lower a refractive index, to raise a fluorine system organic silicon compound and a refractive index and to raise an organic silicon compound and a refractive index further, a boron system organic compound can be added. Specifically A tetra-ethoxy silane, a tetramethoxy silane, a tetra-PUROPI oxy-silane, Tetra-butoxysilane, alkyltrialkoxysilane, the COL coat 40 (COL coat company make), Organic silicon compounds, such as MS51 (Mitsubishi Chemical make) and the Snow tex (the Nissan chemistry company make), Who Ron FC-110, 220 and 250 (the Toagosei chemistry company make), SEKURARU coat A-402B (Central Glass Co., Ltd. make), Heptadecafluorodecyl trimethoxysilane, trideca fluoro octyl trimethoxysilane, Boric acid system compounds, such as fluorine system compounds, such as trifluoro octyl trimethoxysilane and trifluoropropyl trimethoxysilane, triethyl borate, trimethyl borate, boric acid TORIPUROPIRU, and tributyl borate, are mentioned. These additives may be added at the time of preparation of a sol, and may be added after formation of a sol. By using these additives, the refractive index of the time of hydrolysis of an alkyl silicon alkoxide or a silicon alkoxide or the gel film which a still more uniform and transparent sol solution is obtained further in response to homogeneity, and is formed can be changed in a certain amount of range by reacting with a silanol group after that.

[0219] Next, the activity energy-line reactivity compound with which said high refractive-index layer was mentioned by the way may be added by the low refractive-index layer (prepared on said high refractive-index layer) containing at least one low refractive-index matter chosen from the above-mentioned fluorine content resin, the compound formed from silicate oligomer, and the compound formed from SiO₂ sol and a reactant organic silicon compound. Among those, an epoxy system activity energy-line reactivity compound is used preferably.

[0220] An epoxy system activity energy-line reactivity compound is a compound which has two or more epoxy groups in intramolecular, and is a compound which can emit cationic polymerization as initiation matter by the same activity energy-line exposure as the above.

[0221] as an epoxy system activity energy-line reactivity compound -- (**) -- glycidyl ether [of bisphenol A] (this compound is obtained by reaction of epichlorohydrin and bisphenol A, and is obtained as mixture with which polymerization degree differs);

(b) Compound which epichlorohydrin, ethyleneoxide, and/or propylene oxide are made to react to the compound which has two phenol nature OH, such as bisphenol A, and has a glycidyl ether radical at the end;

(c) Glycidyl ether of a 4,4'-methylenebis phenol;

(d) Epoxy compound of the phenol formaldehyde resin of novolak resin or resol resin;

(e) The compound which has alicyclic epoxide, for example, bis(3, 4-epoxycyclohexyl methyl) oxalate, A bis(3, 4-epoxycyclohexyl methyl) horse mackerel peat, a bis(3, 4-epoxy-6-cyclohexyl methyl) horse mackerel peat, Bis(3, 4-epoxycyclohexyl methyl) PIMERETO, 3, 4-epoxycyclohexyl methyl -3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate, 3, 4-epoxy-1-methylcyclohexyl methyl -3' and 4'-epoxy cyclohexane carboxylate, 3, 4-epoxy-1-methyl-cyclohexyl methyl -3' and 4'-epoxy-1'-methylcyclohexane carboxylate, 3, 4-epoxy-6-methyl-cyclohexyl methyl -3', 4' - Epoxy-6'-methyl-1'-cyclohexane carboxylate, 2-(3, 4-epoxycyclohexyl -5' and 5'-spiro-3"4"-epoxy) cyclohexane-meta-dioxane;

(**) The diglycidyl ether of dibasic acid, for example, diglycidyl oxalate, a diglycidyl horse mackerel peat, diglycidyl tetrahydro phthalate, diglycidyl hexahydro phthalate, diglycidyl phthalate;

(**) -- diglycidyl ether of glycol, for example, ethylene glycol diglycidyl ether, diethylene-glycol diglycidyl ether, propylene glycol diglycidyl ether, polyethylene-glycol-diglycidyl-ether, polypropylene-glycol-diglycidyl-ether, copoly (ethylene glycol-propylene glycol) diglycidyl ether, 1,4-butanediol diglycidyl ether, 1, and 6-hexanediol-diglycidyl-ether;

(h) The glycidyl ester of a polymer acid, for example, polyacrylic acid poly glycidyl ester, polyester diglycidyl ester;

(i) The glycidyl ether of polyhydric alcohol, for example, glycerol triglycidyl ether, trimethylolpropane triglycidyl ether, pentaerythritol diglycidyl ether, pentaerythritol triglycidyl ether, pentaerythritol tetraglycidyl ether, the guru KOZUTORIGURIJIRU ether;

(j) As diglycidyl ether of 2-fluoro alkyl -1 and 2-diol, it is the same as that of the example of a compound given to the fluorine content epoxy compound of the fluorine content resin of said low refractive-index matter.;

(**) The thing same as fluorine-containing alkane end diol glycidyl ether as the example of a compound given to the fluorine content epoxy compound of the fluorine content resin of the above-mentioned low refractive-index matter etc. can be mentioned. The molecular weight of the above-mentioned epoxy compound is 2000 or less as average molecular weight, and is 1000 or less preferably.

[0222] a group of the onium salt which the photopolymerization initiator or photosensitizer to which the cationic polymerization of the epoxy system activity energy-line reactivity compound is carried out is the compound which can emit the cationic polymerization initiation matter by activity energy-line exposure, and emits especially the Lewis acid which has cationic polymerization initiation ability by exposure preferably -- it is double salt. Since it is the same as that of said general formula (I)

about these, it omits here.

[0223] The same of these activity energy-line reactivity compounds is said of grant of the same ultraviolet rays as what said high refractive-index layer was stated to by the way, activity energy lines, such as an electron ray, plasma treatment, or heat energy hardening.

[0224] An acid-resisting layer is formed as mentioned above. The optical film of this invention can also prepare an anti-glare layer. The anti-glare layer has taken the configuration which contained the particle matter in the layer, in order to carry out an anti-dazzle functional manifestation by scattering light over a front face by giving the structure of having irregularity in the interior of an anti-glare layer front face or an anti-glare layer.

[0225] As [show / a configuration desirable as these layers / below] This is 0.5-5.0 micrometers of thickness, it is a layer containing one or more sorts of particles with a mean particle diameter of 0.25-10 micrometers, is a layer to which mean particle diameter contains the twice [1.1 to] as many oxidization silicon particle of the thickness concerned as this, and an oxidization silicon particle with a mean particle diameter of 0.005-0.1 micrometers in a binder like diacetyl cellulose, and can demonstrate an anti-dazzle function by this.

[0226] An inorganic particle and an organic particle are mentioned as this "particle." As an inorganic particle which can be used for this invention, oxidization silicon, titanium oxide, an aluminum oxide, a zinc oxide, tin oxide, a calcium carbonate, a barium sulfate, talc, a kaolin, a calcium sulfate, etc. are mentioned.

[0227] As an organic particle, Pori (meta) acrylate system resin, silicone system resin, polystyrene system resin, polycarbonate system resin, acrylic styrene resin, benzoguanamine system resin, melamine system resin and also polyolefine system resin, polyester system resin, polyamide system resin, polyimide system resin, polyfluoroethylene system resin, etc. can be used.

[0228] In order to attain also among these the anti-dazzle property which is one of the purposes of this invention, oxidation silicon, such as a silica, is used especially preferably. The oxidation silicon particle used preferably here has the greatly desirable effectiveness that the superfines water silicic acid made by the wet method also in synthetic amorphous silica lowers glossiness. A wet method is an approach to which silicate of soda, a mineral acid, and salts are made to react in a water solution, for example, is SAIRISHIA made from Fuji SHIRISHIA Chemistry, and Nipsil made from Japanese Silica. There is E etc.

[0229] As for an anti-glare layer, it is desirable especially to use actinic-rays hardenability resin as a binder again, and said oxidation silicon particle and an oxidation silicon particle content actinic-rays hardenability resin layer are made to form by the actinic-rays exposure after spreading. It is more desirable to consider as the anti-glare layer using actinic-rays hardenability resin as a binder in the point that the mechanical strength on the front face of a polarizing plate can be increased.

[0230] The actinic-rays hardenability resin which can be used here means the resin hardened through crosslinking reaction etc. by actinic-rays exposure like ultraviolet rays or an electron ray.

[0231] Although ultraviolet-rays hardenability resin, electron ray hardenability resin, etc. are mentioned as a typical example as actinic-rays hardenability resin, you may be resin hardened by the actinic-rays exposure of those other than ultraviolet rays or an electron ray. As an example of ultraviolet-rays hardenability resin, ultraviolet-rays hardenability polyester acrylate system resin, ultraviolet-rays hardenability acrylic urethane system resin, ultraviolet-rays hardenability acrylic ester system resin, ultraviolet-rays hardenability methacrylic ester system resin, ultraviolet-rays hardenability polyester acrylate system resin, ultraviolet-rays hardenability polyol acrylate system resin, etc. are mentioned.

[0232] As ultraviolet-rays hardenability polyol acrylate system resin which can be used for this invention, it is photopolymerization monomer oligomer, such as trimethylolpropane triacrylate, ditrimethylolpropanetetraacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, and alkyl denaturation dipentaerythritol pentaerythritol. Moreover the hardening contraction with a large degree of hardness with large hardenability is small by viaduct nature, it is low toxicity in low-smelling, and safety of the description is [these polyol acrylate system resin] also comparatively high.

[0233] Other ultraviolet-rays hardenability resin, for example, ultraviolet-rays hardenability epoxy system resin, may be contained and used for the above-mentioned ultraviolet-rays hardenability polyol acrylate system resin in the range which does not spoil the effectiveness. Curling may become strong by hardening contraction and the hardening paint film in which acrylate system resin carried out thick-film spreading may cause handling activity top trouble. Compared with acrylate system resin, generally, hardening contraction is small and the epoxy system resin of the curling of a hardening paint film is also small. The ultraviolet-rays hardenability epoxy system resin said here is the compound which contains two or more epoxy groups in intramolecular, and is an epoxy resin which carries out crosslinking reaction by containing a cationic initiator and irradiating ultraviolet rays.

[0234] what has the functional group of an acrylate system preferably as an example of the electron ray hardenability resin which can be used -- for example, the polyester resin of low molecular weight, polyether resin, acrylic resin, an epoxy resin, urethane resin, an alkyd resin, spiro acetal resin, a polybutadiene resin, poly thiol polyene resin, etc. are mentioned comparatively.

[0235] Especially, it is desirable to use ultraviolet-rays hardenability resin. Hardening of actinic-rays hardenability resin can be hardened by actinic-rays exposure like an electron ray or ultraviolet rays. For example, in electron ray hardening, the electron ray which is emitted from various electron ray accelerators, such as a cock loft WARUTON mold, a BANDE graph mold, a resonance transformation mold, an insulating core transformer mold, a linear model, the Dynamitron mold, and a RF mold, and which has the energy of 100-300keV preferably is used 50 to 1000 keV, and when it is ultraviolet curing, the ultraviolet rays emitted from beams of light, such as an ultrahigh pressure mercury lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, a low pressure mercury lamp, a carbon arc, a xenon arc, and a metal halide lamp, can be used

[0236] As for thickness, it is desirable that it is 0.5-5.0 micrometers. Moreover, the case of 2.0-4.0 micrometers is [especially among these] desirable.

[0237] Approaches, such as plasma treatment and heat, are also desirable as a means to give activity energy, instead of the activity radiant ray used for hardening of these acid-resisting layer or an anti-glare layer, and each configuration layer of the optical film which has an easy-bonding layer in the opposite side of the base material. The approach of a publication can use [Japanese Patent Application No. / No. 143206 / 11 to / which was mentioned above as plasma treatment] preferably.

[0238] Moreover, as heat treatment which gives activity energy, it is also effective to heat-treat after spreading desiccation of an acid-resisting layer or an anti-glare layer. It is desirable to heat 30 seconds or more more preferably above 70 degrees C for 5 minutes for 10 minutes 30 seconds or more.

[0239] By preparing these anti-glare layers, it is desirable for the permeability of the light not to fall and it is desirable that the Hayes value is 3% or more. Moreover, as for the permeability at that time, it is desirable that it is 90% or more in the permeability in 550nm.

[0240] As for the surface layer of an anti-glare layer, it is desirable that critical surface tension is 20×10 to 6 or less N/cm. It becomes impossible that it is hard to take the dirt adhering to a surface layer when critical surface tension is larger than 20×10 -6 N/cm. The fluorine ingredient of ***** is desirable in the point of dirt prevention.

[0241] As a fluorine-containing ingredient, it dissolves in an organic solvent. A vinylidene fluoride system copolymer with the easy handling, A fluoro olefin / hydrocarbon olefine copolymer, a fluorine-containing epoxy resin, Fluorine-containing epoxy acrylate, fluorine-containing silicone, fluorine-containing alkoxysilane, Furthermore, TEFRON AF1600 (the Du Pont make, $n = 1.30$), CYTOP (the Asahi Glass [Co., Ltd.] Co., Ltd. make, $n = 1.34$) and 17 -- FM (the Mitsubishi Rayon company make, refractive index $n = 1.35$), LR201 (the Nissan Chemical Industries [, Ltd.], Ltd. make, $n = 1.38$), etc. can be mentioned. Even when these are independent, they can also be used combining more than one.

[0242] Moreover, 2-(perfluoro DESHIRU) ethyl methacrylate, 2-(perphloro-7-methyl octyl) ethyl methacrylate, 3-(perphloro-7-methyl octyl)-2-hydroxypropyl methacrylate, Fluorine-containing methacrylate, such as 2-(perphloro-9-methyl DESHIRU) ethyl methacrylate and 3-(perphloro-8-methyl DESHIRU)2-hydroxypropyl methacrylate, 3-perphloro octyl-2-hydroxypropyl acrylate, 2-(perfluoro DESHIRU) ethyl acrylate, Fluorine-containing acrylate, such as 2-(perfluoro-9-methyl DESHIRU) ethyl acrylate, 3-perfluoro DESHIRU 1,2-epoxypropane, 3 -(perphloro-9-methyl DESHIRU)- The fluorine-containing monomer of radiation-curing molds, such as epoxide, such as 1,2-epoxypropane, and epoxy acrylate, oligomer, a prepolymer, etc. can be mentioned. These can also be used [independent or] by two or more kinds, mixing.

[0243] Curl prevention processing can also be performed to the optical film of this invention. Although the function which curl prevention processing tends to carry out the field which gave this inside, and is going to be round is given, when a certain surface treatment is performed to one side of a transparence resin film by performing this processing or surface treatment of an extent and a class which is different to both sides is performed, it serves to prevent that that field tends to be carried out inside and it is going to curl.

[0244] A mode which a curl prevention layer paints an easy-bonding layer on one side of for example, the mode prepared in the opposite side the side which has the anti-glare layer or acid-resisting layer of a base material, or a transparence resin film, and paints curl prevention processing on ***** is mentioned.

[0245] What paints transparence resin layers, such as the thing and solvent which are twisted to solvent spreading, cellulose triacetate cellulose diacetate, and cellulose acetate propionate, as the concrete approach of curl prevention processing is mentioned. With the approach by the solvent, it is carried out by applying the constituent containing the solvent in which the cellulose ester film specifically used as a protection film for polarizing plates is dissolved, or the solvent made to swell. As for the coating liquid of the layer which has the function to prevent these curl, what follows and contains the organic solvent of a ketone system and an ester system is desirable. As an example of the organic solvent of a desirable ketone system, an acetone, a methyl ethyl ketone, Methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone, ethyl lactate, an acetylacetone, Diacetone alcohol, an isophorone, an ethyl-n-butyl ketone, diisopropyl ketone, A diethyl ketone, a G n-propyl ketone, methylcyclohexanone, As an example of the organic solvent of desirable ester systems, such as a PUCHIRU ketone, methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, etc. are mentioned to methyl-n-butyl ketone, methyl-n-propyl ketone, methyl-n-hexyl ketone, and methyl-n-. However, the solvent in which it is not made to dissolve further besides the mixture of the solvent in which it is made to dissolve as a solvent to be used, and/or the solvent made to swell may be included, and these are performed using the constituent and coverage which were mixed at a proper rate according to the class of the curl degree of a transparence resin film, or resin. In addition, even if it performs clear hard processing and antistatic finish, a curl prevention function is demonstrated.

[0246] In the optical film of this invention, it is desirable to prepare the layer which has the function to prevent curl in the opposite side the side which has the anti-glare layer or acid-resisting layer of a base material.

[0247] Moreover, as for the optical film manufactured in this way, it is desirable for whenever [in 23 degrees C and 60%RH / curl] to be +ten or less [-10 or more].

[0248] Measurement of whenever [curl] is performed by the following approaches. The film sample concerned is cut after 48-hour neglect, and this film is cut to the width direction of 50mm, and 2mm of longitudinal directions under 80 degrees C and the 90%RH environment. Furthermore, gas conditioning of the film wafer is carried out for 24 hours under 23-degree-C **2 degrees C and the 55%RH environment, and the curl value of this film is measured using a curvature scale.

[0249] A curl value is expressed with $1/R$, and, in R , a unit uses m with radius of curvature. About a curl value, what has few deformation of a film may be desirable, and the direction of + or the direction of - is sufficient as the deformation direction. That is, when the absolute value of a curl value should be just small, the absolute value of the curl value of this film was larger than 10 and a polarizing plate etc. is specifically produced using this film, deformation of the curvature under high-humidity/temperature (for example, it is left in 80 degrees C and 90%RH for 48 hours) etc. becomes large, and use is not borne. When the curl value of this film was ten or less and a polarizing plate etc. is produced using this film, deformation of curvature etc. can use it small also under high-humidity/temperature (for example, it is left in 80 degrees C and 90%RH for 48 hours).

[0250] As for the optical film of this invention, in spite of painting of the layer of these curl prevention layers and others, it is desirable that the Hayes value is 3% or more, and the permeability in 550nm is 90% or more.

[0251] Moreover, these outermost superficial layers need to have a certain amount of hydrophilic property, in order to use it again, sticking an acid-resisting stratification plane on a protective layer film plane, pasting to the polarizer of an easy-bonding layer, and, and as for especially the contact angle of the water in 23 degrees C of an easy-bonding layer, and 60%RH, it is desirable that it is 50 or less degrees.

[0252] An easy-bonding layer can also be painted with the optical film of this invention. An easy-bonding layer means the protection film for polarizing plates, its adjacent layer, and the layer that gives the function make the polarization film easy to paste up typically.

[0253] Including the layer which contains the high molecular compound which has -COOM (M expresses hydrogen atom or cation) radical as an example of the easy-bonding layer preferably used in this invention, a still more desirable mode prepares the layer containing the high molecular compound which has -COOM radical in a film base material side, and prepares the layer

which is made to adjoin it and contains a hydrophilic high molecular compound in a polarization film side as a main component. It is a vinyl acetate-maleic-acid copolymer, a vinyl acetate-maleic-acid-maleic-anhydride copolymer, etc. which have the styrene-maleic-acid copolymer which has for example, -COOM radical as a high molecular compound which has -COOM radical here, and -COOM radical, and it is desirable when the vinyl acetate-maleic-acid copolymer which has especially -COOM radical is used. It is good in it being independent, or two or more sorts of such high molecular compounds being used together, and being used, and it being about 500 to 500,000 thing as desirable weight average molecular weight. - Especially as for the desirable example of the high molecular compound which has a COOM radical, a thing JP,6-094915,A and given in 7-333436 is used preferably.

[0254] Preferably as a hydrophilic high molecular compound Moreover, a hydrophilic cellulosic For example, (methyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, a hydroxy cellulose), etc., a polyvinyl alcohol derivative (for example, polyvinyl alcohol and a vinyl acetate vinyl alcohol copolymer --) A polyvinyl acetal, a polyvinyl formal, polyvinyl benzal, etc., A naturally-occurring-polymers compound (for example, gelatin, casein, gum arabic, etc.), A hydrophilic polyester derivative (for example, polyethylene terephthalate sulfonated partially), hydrophilic polyvinyl derivatives (for example, Poly N-vinyl pyrrolidone, polyacrylamide, polyvinyl indazole, a polyvinyl pyrazole, etc.) are mentioned, and independent -- or two or more sorts are used together and it is used.

[0255] Blocking prevention processing can also be applied to the optical film of this invention, and it is useful to giving the ease of handling of an optical film.

[0256] In order to receive these easy-bonding layers the adhesion in the case of adhesion and to make it a defect not arise after pasting, it is effective to carry out surface roughening. Moreover, in the optical film of this invention, when [of an acid-resisting layer or an anti-glare layer] sticking a protective coat film upwards further, it is desirable that surface roughening of the outermost layer is carried out. For this reason, it is desirable that the particle 1.0 micrometers or less is added for mean particle diameter by the outermost layer. The particle organic [inorganic] mentioned in said anti-glare layer as a particle used can be used. What is necessary is to choose a particle 1.0 micrometers or less and just to use it from the inside of this thing. As these particles, they are SAIRISHIA of the oxidation silicon made from Fuji SHIRISHIA Chemistry, such as a silica, for example, a product, and Nipsil made from Japanese Silica preferably. There is E etc.

[0257] Thus, the optical film of this invention can paint an antistatic layer, a clear rebound ace court layer, an anti-glare layer, an acid-resisting layer, an easy-bonding layer, an orientation layer, a liquid crystal layer, and an under-coating layer if needed. Especially a cellulose ester film is excellent in the spreading nature of these various stratum functionale, and an adhesive property.

[0258] Moreover, film surface treatment of the optical film of this invention can also be carried out by corona discharge treatment or plasma electrodischarge treatment if needed.

[0259] Especially the optical film of this invention is useful as an object for polarizing plate protection films. When using as a polarizing plate protection film, especially the production approach of a polarizing plate is not limited, but can be produced by the general approach. Alkali treatment of the obtained cellulose ester film is carried out, and there is the approach of using a full saponification polyvinyl alcohol water solution for both sides of the polarizer which carried out immersion extension and produced the polyvinyl alcohol film in the iodine solution, and sticking on them. Easily-adhesive processing which is indicated by JP,6-94915,A and 6-118232 instead of alkali treatment may be performed.

[0260] As adhesives used for sticking a protection film-processing side and a polarizer, polyvinyl alcohol system adhesives, such as polyvinyl alcohol and a polyvinyl butyral, vinyl system latexes, such as butyl acrylate, etc. are mentioned, for example.

[0261] The polarizing plate consists of protection films which protect a polarizer and its both sides, further, a protection film is pasted together to one field of this polarizing plate, and pastes a separate film together to an opposite side, and is constituted. At the time of polarizing plate shipment, a protection film and a separate film are used in order to protect a polarizing plate in the time of an examination of products etc. In this case, a protection film is used for the opposite side side of the field which is pasted together in order to protect the front face of a polarizing plate, and pastes a polarizing plate together to a liquid crystal plate. Moreover, a separate film is used in order to cover the glue line pasted together to a liquid crystal plate, and it is used for the field side which pastes a polarizing plate together to a liquid crystal plate.

[0262] Although the substrate which usually contains liquid crystal in a liquid crystal display between two polarizing plates is arranged, the display nature which was excellent even if it had arranged the polarizing plate protection film which applied the optical film of this invention to which part is obtained. Since a clear rebound ace court layer, an anti-glare layer, an acid-resisting layer, etc. are especially prepared in the display side polarizing plate protection film of the outermost surface of a liquid crystal display, it is desirable to profit to use this polarizing plate protection film for this part.

[0263] [Example] Although an example is given and this invention is hereafter explained to a detail, the mode of this invention is not limited to this. In addition, the following "sections" expresses the "mass section."

[0264] The 80-micrometer film was manufactured by the melting producing-film method on the processing conditions given [following] in Table 1, using example 1 (manufacture of a cellulose ester film) cellulose acetate (Eastman Chemical CA- 398 - 3), and the cellulose ester film 1 was obtained.

[0265] In addition, epoxidation TARU oil 0.6 mass %, Para-tert-butylphenol 0.4 mass %, neopentyl phenyl HOSUFITTO 0.07 mass %, strontium naphthoate 0.02 mass %, and silicon dioxide section particle (Aerosil R972V) 0.05 mass % were added as a thermostabilizer.

[0266] Moreover, the class and thickness of cellulose ester were changed like the following Table 1 publications, and also the cellulose ester film 2, 3-1-4, 4-1, 4-2, and 5-7 were obtained similarly.

[0267] Moreover, cellulose acetate (CAP-482-0.5) was dissolved using the methylene chloride, the solution flow casting producing-film method by the solvent was adopted, the film of 80 micrometers of thickness was manufactured, and the cellulose ester films 8 and 9 (example of a comparison) were obtained. In addition, the cellulose ester film 9 used ethylphthalylethyl glycolate as a plasticizer. These cellulose ester films 1 and 2, 3-1-4, 4-1, 4-2, and 5-9 are set to samples 1 and 2, 3-1-4, 4-1, 4-2, and 5-9.

[0268]

[Table 1]

試料 No.	セルロースアセテート		加工条件		
	種	膜厚 μm	溶融温度 $^{\circ}\text{C}$	延伸温度 $^{\circ}\text{C}$	延伸比 (縦 \times 横)
1	CA-398-3	80	260	180	1.2 \times 1.2
2	CAP-504-0.2	80	235	155	1.5 \times 1.5
3-1~4	CAP-482-0.5	80	240	160	1.5 \times 1.5
4-1,2	CAP-482-0.5	40	240	160	1.5 \times 1.5
5	CAP-482-0.5	80	240	160	2.0 \times 2.0
6	CAP-482-20	80	245	160	1.5 \times 1.5
7	化合物 1	80	238	160	1.5 \times 1.5
8	CAP-482-0.5	80	溶液流延製膜法		
9	CAP-482-0.5	80	溶液流延製膜法		

[0269] The cellulose acetate in Table 1 is shown below.

- Cellulose acetate propionate (CAP-504-0.2, CAP-482-0.5, CAP-482-20 (made in Eastman Chemical))

Cellulose acetate propionate (whenever [according / whenever / permutation / by the acetic-acid radical of a hydroxy group / to 1.90 and propionic-acid radical of hydroxy group permutation] is 0.71 and in HERENTO concentration 1.51)

- Compound 1 (compound of Patent Publication Heisei No. 501040 [six to] given in example [of example] B)

Evaluation which was indicated about the samples 1 and 2 produced as mentioned above, 3-1-4, 4-1, 4-2, and 5-9 below was performed. The result is shown in Table 2.

[0270] (Evaluation)

- Express dimensional-stability dimensional stability with the rate of a heat shrink. It extracts each three test pieces of 30mm width-of-face \times 120mm die length from the lengthwise direction and longitudinal direction of a sample. The hole of 6mmphi is made in the both ends of a test piece by punch at 100mm interval. Gas conditioning of this is carried out in 23 $^{\circ}$ 3 degrees C and the interior of a room of 65 $^{\circ}$ 5% of relative humidity for 3 hours or more. The full size (L1) of punch spacing is measured to the minimum graduation / 1000mm using an automatic pin gauge (product made from New East Science). Next, after hanging a test piece to 80-degree-C $^{\circ}$ 1-degree C humidistat, heat-treating it for 3 hours and carrying out gas conditioning in 23 $^{\circ}$ 3 degrees C and the interior of a room of 65 $^{\circ}$ 5% of relative humidity for 3 hours or more, the dimension (L2) of punch spacing after heat treatment is measured by the automatic pin gauge. And the rate of a heat shrink is computed by the following formulas.

[0271] The rate of a heat shrink = $(L1-L2/L1) \times 100$ and a retardation (R0)

Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-352620

(P2000-352620A)

(43) 公開日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	
B 2 9 C 41/28		B 2 9 C 41/28	
55/12		55/12	
C 0 8 J 5/18	C E P	C 0 8 J 5/18	C E P
G 0 2 F 1/1335	5 1 0	G 0 2 F 1/1335	5 1 0
審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 34 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-88783 (P2000-88783)

(22) 出願日 平成12年 3 月28日 (2000. 3. 28)

(31) 優先権主張番号 特願平11-91342

(32) 優先日 平成11年 3 月31日 (1999. 3. 31)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号

(72) 発明者 村上 隆

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 永安 浩一

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 立花 範幾

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会
社内

(54) 【発明の名称】 光学フィルム、偏光板及び液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 溶媒を使用することなく光学的、物理的に優れ、特に寸法安定性に優れた光学フィルムを提供すること。特にその中でもセルロースエステルフィルムを偏光板保護フィルムとして採用した偏光板及び該偏光板を装着した液晶表示装置を提供すること。

【解決手段】 熔融流延によって形成されたセルロースエステルフィルムを有することを特徴とする光学フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶融流延によって形成されたセルロースエステルフィルムを有することを特徴とする光学フィルム。

【請求項2】 前記セルロースエステルフィルムが1方向及びそれと直交する方向にそれぞれ1.00～2.50倍、1.01～3.00倍に延伸されたフィルムであることを特徴とする請求項1記載の光学フィルム。

【請求項3】 前記セルロースエステルフィルムが不揮発性可塑剤を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の光学フィルム。

【請求項4】 前記セルロースエステルフィルムが紫外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項1～3の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項5】 前記セルロースエステルフィルムの溶融温度が110～280℃であることを特徴とする請求項1～4の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項6】 前記セルロースエステルフィルムがセルロースの低級脂肪酸エステルを含有することを特徴とする請求項1～5の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項7】 前記セルロースエステルフィルムがセルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、及びセルロースフタレートから選ばれる少なくとも一種を有することを特徴とする請求項1～6の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項8】 前記セルロースエステルフィルムの原料セルロースが、木材パルプ及びリントパルプの少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項1～7の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項9】 前記セルロースエステルフィルムの105℃、5時間での縦及び横の寸法変化率が±0.1%以内であることを特徴とする請求項1～8の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項10】 前記セルロースエステルフィルムの80μm換算でのヘイズが0.6%以下であることを特徴とする請求項1～9の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項11】 前記セルロースエステルフィルムの面内方向のレターデーションR0が100nm以下であることを特徴とする請求項1～10の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項12】 前記セルロースエステルフィルムの引っ張り強度が50N/mm²以上であることを特徴とする請求項1～11の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項13】 前記セルロースエステルフィルムの弾性率が3kN/mm²以上であることを特徴とする請求項1～12の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項14】 前記セルロースエステルフィルムの動摩擦係数が0.40以下であることを特徴とする請求項

1～13の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項15】 前記光学フィルムの遅相軸方向と製膜方向とのなす角度 θ_1 が $-30^\circ \sim +30^\circ$ 、 $-60^\circ \sim -90^\circ$ 或いは $+60^\circ \sim +90^\circ$ であることを特徴とする請求項1～14の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項16】 前記光学フィルムの遅相軸方向と製膜方向とのなす角度 θ_1 と面内方向のレターデーションR0が下記の関係にあることを特徴とする請求項1～15の何れか1項記載の光学フィルム。

$$P \leq 1 - \sin^2(2\theta_1) \cdot \sin^2(\pi R0/\lambda)$$

Pは0.999、 λ はR0及び θ_1 を求めるための三次元屈折率測定の際の光の波長nmを表す。

【請求項17】 クロスニコール状態に配置された2枚の偏光板の間に配置された光学フィルムを一方の偏光板側から光を当てて他方の偏光板の側から観察するに当たって、直径0.01mm以上である輝点の数が200個/cm²以下であることを特徴とする請求項1～16の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項18】 残留有機溶媒量が0.1質量%未満であることを特徴とする請求項1～17の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項19】 残留有機溶媒量が0.1質量%未満であることを特徴とする光学フィルム。

【請求項20】 長手方向が100m以上の巻きの状態であることを特徴とする請求項1～19の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項21】 前記セルロースエステルフィルムの少なくとも一方の面にセルロースエステルを溶解もしくは膨潤させる溶媒を含む塗布組成物によって塗設された塗布層を有することを特徴とする請求項1～20の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項22】 前記光学フィルムの少なくとも一方の面に帯電防止層、硬化樹脂層、反射防止層、易接着層、防眩層及び光学補償層から選択される少なくとも1層を設けたことを特徴とする請求項1～21の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項23】 請求項1～22の何れか1項記載の光学フィルムを少なくとも1方の面に用いたことを特徴とする偏光板。

【請求項24】 請求項1～22の何れか1項記載の光学フィルム、及び請求項23記載の偏光板の少なくとも一方を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は溶融流延によって形成されたセルロースエステルフィルムを有する光学フィルム、及びそれを偏光板保護フィルムとして用いた偏光板、及びその偏光板を含む液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置(LCD)は低電圧、低消費電力でIC回路への直結が可能であり、そして特に薄型化が可能であることから、ワードプロセッサやパーソナルコンピュータ、テレビ、モニター、携帯情報端末等の表示装置として広く採用されている。このLCDは、基本的な構成は例えば液晶セルの両側に偏光板を設けたものである。

【0003】ところで偏光板は一定方向の偏波面の光だけを通すものである。従って、LCDは電界による液晶の配向の変化を可視化させる重要な役割を担っている。即ち、偏光板の性能によってLCDの性能が大きく左右される。

【0004】偏光板の偏光子はヨウ素などを高分子フィルムに吸着・延伸したものである。即ち、二色性物質(ヨウ素)を含むHインキと呼ばれる溶液を、ポリビニルアルコールのフィルムに湿式吸着させた後、このフィルムを一軸延伸することにより、二色性物質を一方向に配向させたものである。

【0005】偏光板の保護フィルムとしては、セルロース樹脂、特にセルローストリアセテートが用いられている。

【0006】セルロースエステルフィルムは、光学的、物理的に偏光板用の保護フィルムとして有用であるため一般に広く用いられている。しかしながら、フィルムの製造方法はハロゲン系の溶媒を用いた流延製膜法による製造方法であるため、溶媒回収に要する費用は非常に大きい負担となっていた。そのため、ハロゲン系以外の溶媒が色々と試験されたが満足する溶解性の得られる代替物はなかった。代替溶媒以外に、特開平10-95861号記載の冷却法等新規溶解方法も試されたが、工業的な実現が難しくさらなる検討が必要とされている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は溶媒を使用することなく光学的、物理的に優れ、特に寸法安定性に優れた光学フィルムを提供することである。更に別の目的として、熔融流延法で得られるフィルムが持つ塗布性不良や膜厚方向のレターデーションの不安定性を改善することにある。

【0008】尚、本発明において光学フィルムとは、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ等の各種表示装置に用いられる機能フィルムのことであり、特に偏光板保護フィルム、位相差フィルム、反射防止フィルム、輝度向上フィルム、視野角拡大等の光学補償フィルム等を含む。特にその中でも本発明のセルロースエステルフィルムを偏光板保護フィルムとして採用した偏光板及び該偏光板を装着した液晶表示装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下

の構成により達成される。

【0010】1. 熔融流延によって形成されたセルロースエステルフィルムを有することを特徴とする光学フィルム。

【0011】2. 前記セルロースエステルフィルムが1方向及びそれと直交する方向にそれぞれ1.00~2.50倍、1.01~3.00倍に延伸されたフィルムであることを特徴とする上記1記載の光学フィルム。

【0012】3. 前記セルロースエステルフィルムが不揮発性可塑剤を含有することを特徴とする上記1又は2記載の光学フィルム。

【0013】4. 前記セルロースエステルフィルムが紫外線吸収剤を含有することを特徴とする上記1~3の何れか1項記載の光学フィルム。

【0014】5. 前記セルロースエステルフィルムの熔融温度が110~280℃であることを特徴とする上記1~4の何れか1項記載の光学フィルム。

【0015】6. 前記セルロースエステルフィルムがセルロースの低級脂肪酸エステルを含有することを特徴とする上記1~5の何れか1項記載の光学フィルム。

【0016】7. 前記セルロースエステルフィルムがセルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、及びセルロースフタレートから選ばれる少なくとも一種を有することを特徴とする上記1~6の何れか1項記載の光学フィルム。

【0017】8. 前記セルロースエステルフィルムの原料セルロースが、木材パルプ及びリントーパルプの少なくとも一方を含むことを特徴とする上記1~7の何れか1項記載の光学フィルム。

【0018】9. 前記セルロースエステルフィルムの105℃、5時間での縦及び横の寸法変化率が±0.1%以内であることを特徴とする上記1~8の何れか1項記載の光学フィルム。

【0019】10. 前記セルロースエステルフィルムの80μm換算でのヘイズが0.6%以下であることを特徴とする上記1~9の何れか1項記載の光学フィルム。

【0020】11. 前記セルロースエステルフィルムの面内方向のレターデーションROが100nm以下であることを特徴とする上記1~10の何れか1項記載の光学フィルム。

【0021】12. 前記セルロースエステルフィルムの引っ張り強度が50N/mm²以上であることを特徴とする上記1~11の何れか1項記載の光学フィルム。

【0022】13. 前記セルロースエステルフィルムの弾性率が3kN/mm²以上であることを特徴とする上記1~12の何れか1項記載の光学フィルム。

【0023】14. 前記セルロースエステルフィルムの動摩擦係数が0.40以下であることを特徴とする上記

1～13の何れか1項記載の光学フィルム。

【0024】15. 前記光学フィルムの遅相軸方向と製膜方向とのなす角度 θ_1 が $-30^\circ \sim +30^\circ$ 、 $-60^\circ \sim -90^\circ$ 或いは $+60^\circ \sim +90^\circ$ であることを特徴とする上記1～14の何れか1項記載の光学フィルム。

【0025】16. 前記光学フィルムの遅相軸方向と製膜方向とのなす角度 θ_1 と面内方向のレターデーションR0が下記の関係にあることを特徴とする上記1～15の何れか1項記載の光学フィルム。

【0026】 $P \leq 1 - \sin^2(2\theta_1) \cdot \sin^2(\pi R0/\lambda)$ Pは0.999、 λ はR0及び θ_1 を求めるための三次元屈折率測定の際の光の波長nmを表す。

【0027】17. クロスニコル状態に配置された2枚の偏光板の間に配置された光学フィルムを一方の偏光板側から光を当てて他方の偏光板の側から観察するに当たって、直径0.01mm以上である輝点の数が200個/cm²以下であることを特徴とする上記1～16の何れか1項記載の光学フィルム。

【0028】18. 残留有機溶媒量が0.1質量%未満であることを特徴とする上記1～17の何れか1項記載の光学フィルム。

【0029】19. 残留有機溶媒量が0.1質量%未満であることを特徴とする光学フィルム。

【0030】20. 長手方向が100m以上の巻きの状態であることを特徴とする上記1～19の何れか1項記載の光学フィルム。

【0031】21. 前記セルロースエステルフィルムの少なくとも一方の面にセルロースエステルを溶解もしくは膨潤させる溶媒を含む塗布組成物によって塗設された塗布層を有することを特徴とする上記1～20の何れか1項記載の光学フィルム。

【0032】22. 前記光学フィルムの少なくとも一方の面に帯電防止層、硬化樹脂層、反射防止層、易接着層、防眩層及び光学補償層から選択される少なくとも1層を設けたことを特徴とする上記1～21の何れか1項記載の光学フィルム。

【0033】23. 上記1～22の何れか1項記載の光学フィルムを少なくとも1方の面に用いたことを特徴とする偏光板。

【0034】24. 上記1～22の何れか1項記載の光学フィルム、及び上記23記載の偏光板の少なくとも一方を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

【0035】本発明は光学フィルム、特に偏光板の保護フィルムの材料としてセルロースエステルを使用する系において、溶媒を使用しないでフィルム製膜する方法を究明するためになされたもので、非溶媒使用系で製膜する方法を採用してセルロースエステルフィルムを製造するにはセルロースエステルを最適な温度で溶融・流延することによって形成すればよいとの知見に基づき本発明

に至ったものである。そしてこの方法で得られたセルロースエステルフィルムは光学的、物理的に優れ、特に寸法安定性等の特性に優れていることも判明し、結果としてそれらの特徴を有する保護フィルムとして採用した偏光板を得るに至った。

【0036】以下、本発明を詳述する。本発明の光学フィルムは溶融流延によって形成されたセルロースエステルフィルムであることを特徴とする。

【0037】本発明における溶融流延とは、溶媒を用いずセルロースエステルを流動性を示す温度まで加熱溶融し、その後流動性のセルロースエステルをエンドレスベルト、ドラム上に押し出し製膜することを意味する。

【0038】流延に用いられる各種添加物を含んでもよい流動性セルロースエステルにはほとんど揮発性溶媒を含まないが、一方でその溶融セルロースエステルを調製する過程の一部では溶媒を使用してもよい。

【0039】保護フィルムを構成するセルロースエステルフィルムはセルロースの低級脂肪酸エステル製のものを使用するのが好ましい。セルロースの低級脂肪酸エステルにおける低級脂肪酸とは炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味し、例えばセルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート等がセルロースの低級脂肪酸エステルの好ましいものとして挙げられる。その他にも、セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレート等の混合脂肪酸エステルを用いることが出来る。最も好ましいセルロースの低級脂肪酸エステルは炭素原子数2～4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をXとし、プロピオニル基又はブチリル基の置換度をYとした時、下記式(I)及び(II)を同時に満たすセルロースエステルを含むセルロースエステルである。

【0040】

式(I) $2.6 \leq X+Y \leq 3.0$

式(II) $0 \leq X \leq 2.5$

この内特にセルロースアセテートプロピオネートが好ましく用いられ、中でも $1.9 \leq X \leq 2.5$ であり、 $0.1 \leq Y \leq 0.9$ であることが好ましい。アシル基で置換されていない部分は通常水酸基として存在しているものである。これらは公知の方法で合成することができ

る。

【0041】本発明で用いられるセルロースエステルは、重量平均分子量Mw/数平均分子量Mn比が1.5～5.5のものが好ましく用いられ、特に好ましくは2.0～5.0であり、更に好ましくは2.5～5.0であり、更に好ましくは3.0～5.0のセルロースエステルが好ましく用いられる。

【0042】本発明で用いられるセルロースエステルの原料セルロースは、木材パルプでも綿花リンターでもよく、木材パルプは針葉樹でも広葉樹でもよいが、針葉樹の方がより好ましい。製膜の際の剥離性の点からは綿花

リントーが好ましく用いられる。これらから作られたセルロースエステルは適宜混合して、或いは単独で使うことができる。

【0043】例えば、綿花リントー由来セルロースエステル：木材パルプ（針葉樹）由来セルロースエステル：木材パルプ（広葉樹）由来セルロースエステルの比率が100：0：0、90：10：0、85：15：0、50：50：0、20：80：0、10：90：0、0：100：0、0：0：100、80：10：10、85：0：15、40：30：30で用いることが出来る。

【0044】又、本発明で用いられるセルロースエステルはフィルムにしたときの輝点異物が少ないものであることが好ましい。輝点異物とは、2枚の偏光板を直交に配置し（クロスニコル）、この間にセルロースエステルフィルムを配置して、一方の面から光源の光を当てて、もう一方の面からセルロースエステルフィルムを観察したときに、光源の光がもれて見える点のことである。このとき評価に用いる偏光板は輝点異物が無い保護フィルムで構成されたものであることが望ましく、偏光子の保護にガラス板を使用したものが好ましく用いられる。輝点異物はセルロースエステルに含まれる未酢化のセルロースがその原因の1つと考えられ、輝点異物の少ないセルロースエステルを用いることと、溶解したセルロースエステルを濾過することによって除去し、低減することができる。又、フィルム膜厚が薄くなるほど単位面積当たりの輝点異物数は少なくなり、フィルムに含まれるセルロースエステルの含有量が少なくなるほど輝点異物は少なくなる傾向がある。

【0045】輝点異物は、輝点の直径0.01mm以上が200個/cm²以下であることが好ましく、更に100個/cm²以下であることが好ましく、50個/cm²以下であることが好ましく、30個/cm²以下であることが好ましく、10個/cm²以下であることが好ましいが、皆無であることが最も好ましい。又、0.005～0.01mm以下の輝点についても200個/cm²以下であることが好ましく、更に100個/cm²以下であることが好ましく、50個/cm²以下であることが好ましく、30個/cm²以下であることが好ましく、10個/cm²以下であることが好ましいが、皆無であることが最も好ましい。

【0046】輝点異物を濾過によって除去する場合、セルロースエステルを単独で溶解させたものを濾過するよりも可塑剤を添加混合した組成物を濾過することが輝点異物の除去効率が高く好ましい。紫外線吸収剤、その他の添加物も適宜混合したものを濾過することができる。濾過はセルロースエステルを含む溶解物の粘度が1000P以下で濾過されるのが好ましく、更に好ましくは5000P以下が好ましく、1000P以下であることが更に好ましく、500P以下であることが更に好まし

い。濾材としては、ガラス繊維、セルロース繊維、濾紙、四フッ化エチレン樹脂などのフッ素樹脂等の従来公知のものが好ましく用いられるが、特にセラミックス、金属等が好ましく用いられる。絶対濾過精度としては50μm以下のものが好ましく用いられ、30μm以下のものが更に好ましく、10μm以下のものが更に好ましく、5μm以下のものが更に好ましく用いられる。これらは適宜組み合わせることもできる。濾材はサーフェスタイプでもデブスタイプでも用いることができるが、デブスタイプの方が比較的目詰まりしにくく好ましく用いられる。

【0047】別の実施態様では、原料のセルロースエステルは少なくとも一度溶媒に溶解させた後、溶媒を乾燥させたセルロースエステルを用いることが好ましい。好ましくは可塑剤、紫外線吸収剤及びマット剤の少なくとも1つ以上と共に溶媒に溶解させた後、乾燥させたセルロースエステルを用いる。更に、溶解の過程で-20℃以下に冷却したものであることがより好ましい。このようなセルロースエステルを添加することが溶解状態にしたときの各添加物を均一にしやすいため好ましく、光学特性を均一にするためにも優れている。特に全セルロースエステルの1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上、更に好ましくは30質量%以上、更に好ましくは50質量%以上添加することが好ましく、最も好ましくは全てのセルロースエステル原料が一度溶媒で溶解されたものであることが望ましい。

【0048】本発明の光学フィルムはセルロースエステル以外の高分子成分を適宜混合したものでよい。混合される高分子成分はセルロースエステルと相溶性に優れたものが好ましく、フィルムにしたときの透過率が80%以上、更に好ましくは90%以上、更に好ましくは92%以上であることが好ましい。

【0049】以下に本発明の光学フィルムの製造方法を更に詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。この中で、縦方向とは、フィルムの製膜方向（長手方向）を、横方向（幅手方向）とはフィルムの製膜方向と直角方向のことをいう。

【0050】原料のセルロースエステルをペレット状に成型し、熱風乾燥又は真空乾燥した後、溶融押し出し、Tダイよりシート状に押し出して、静電印加法等により冷却ドラムに密着させ、冷却固化させ、未延伸シートを得る。冷却ドラムの温度は90～150℃に維持されていることが好ましい。

【0051】本発明の光学フィルムを偏光板保護フィルムとして偏光板を作製した場合、該セルロースエステルフィルムは、幅手方向もしくは製膜方向に延伸製膜されたフィルムであることが特に好ましい。

【0052】前述の冷却ドラムから剥離され、得られた未延伸シートを複数のロール群及び／又は赤外線ヒータ

一等の加熱装置を介してセルロースエステルガラス転移温度 (T_g) から $T_g + 100^\circ\text{C}$ の範囲内に加熱し、一段又は多段縦延伸することが好ましい。

【0053】次に、上記のようにして得られた縦方向に延伸されたセルロースエステルフィルムを、 $T_g \sim T_g - 20^\circ\text{C}$ の温度範囲内で横延伸し次いで熱固定することが好ましい。

【0054】横延伸する場合、2つ以上に分割された延伸領域で温度差を $1 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲で順次昇温しながら横延伸すると巾方向の物性の分布が低減でき好ましい。更に横延伸後、フィルムをその最終横延伸温度以下で $T_g - 40^\circ\text{C}$ 以上の範囲に $0.01 \sim 5$ 分間保持すると巾方向の物性の分布が更に低減でき好ましい。

【0055】熱固定は、その最終横延伸温度より高温で、 $T_g - 20^\circ\text{C}$ 以下の温度範囲内で通常 $0.5 \sim 300$ 秒間熱固定する。この際、2つ以上に分割された領域で温度差を $1 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲で順次昇温しながら熱固定することが好ましい。

【0056】熱固定されたフィルムは通常 T_g 以下まで冷却され、フィルム両端のクリップ把持部分をカットし巻き取られる。この際、最終熱固定温度以下、 T_g 以上の温度範囲内で、横方向及び／又は縦方向に $0.1 \sim 10\%$ 弛緩処理することが好ましい。又冷却は、最終熱固定温度から T_g までを、毎秒 100°C 以下の冷却速度で徐冷することが好ましい。冷却、弛緩処理する手段は特に限定はなく、従来公知の手段で行えるが、特に複数の温度領域で順次冷却しながらこれらの処理を行うことがフィルムの寸法安定性向上の点で好ましい。尚、冷却速度は、最終熱固定温度を T_1 、フィルムが最終熱固定温度から T_g に達するまでの時間をもとしたとき、 $(T_1 - T_g) / t$ で求めた値である。

【0057】これら熱固定条件、冷却、弛緩処理条件のより最適な条件は、フィルムを構成するセルロースエステルにより異なるので、得られた二軸延伸フィルムの物性を測定し、好ましい特性を有するように適宜調整することにより決定すればよい。

【0058】本発明の光学フィルムを偏光板保護フィルムとして偏光板を作製した場合、該セルロースエステルフィルムの T_g は 150°C 以上が好ましく、更に 180°C 以上が好ましい。 T_g は示差走査熱量計で測定するところのベースラインが偏奇し始める温度と、新たにベースラインに戻る温度との平均値として求められる。又、溶融温度は $110 \sim 280^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましく、更に 200°C 以上が好ましい。

【0059】セルロースエステルフィルムの好ましい延伸倍率は、一方向の延伸倍率が $1.01 \sim 3.00$ 倍に延伸され、もう一方の延伸倍率が $1.00 \sim 2.5$ 倍に延伸製膜されたものであり、より好ましくは一方向の延伸倍率が $1.01 \sim 3.0$ 倍に延伸され、もう一方の延伸倍率が $1.00 \sim 2.50$ 倍に延伸されたものが好ま

しく、更に好ましくは一方向の延伸倍率が $1.01 \sim 3.0$ 倍に延伸され、もう一方の延伸倍率が $1.00 \sim 2.00$ 倍に延伸されたものであり、更に好ましくは一方向の延伸倍率が $1.01 \sim 3.0$ 倍に延伸され、もう一方の延伸倍率が $1.01 \sim 1.50$ 倍未満に延伸されたものであり、更に好ましくは一方向の延伸倍率が $1.01 \sim 3.0$ 倍に延伸され、もう一方の延伸倍率が $1.01 \sim 1.25$ 倍未満に延伸されたものであり、更に好ましくは一方向の延伸倍率が $1.01 \sim 2.50$ 倍に延伸され、もう一方の延伸倍率が $1.01 \sim 1.25$ 倍未満に延伸されたものであり、最も好ましくは一方向の延伸倍率が $1.01 \sim 2.00$ 倍に延伸され、もう一方の延伸倍率が $1.01 \sim 1.10$ 倍未満に延伸されたものである。これにより、光学的等方性に優れたセルロースエステルフィルムを好ましく得ることができる。製膜工程のこれらの幅保持或いは横方向の延伸はテンターによって行うことが好ましく、ピンテンターでもクリップテンターでもよい。

【0060】本発明の光学フィルムを偏光板保護フィルムとした場合、該保護フィルムの厚さは $10 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましい。特に $20 \mu\text{m}$ 以上、更には $35 \mu\text{m}$ 以上が好ましい。又、 $100 \mu\text{m}$ 以下、更には $85 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。特に好ましくは $20 \sim 80 \mu\text{m}$ が好ましく、特に好ましくは $30 \sim 60 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $30 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

【0061】本発明において、上記のようにして製膜されたセルロースエステルフィルムの面内方向におけるレターデーション $R0\text{nm}$ は小さいほど好ましく、特に 500nm 未満であることが好ましく、 300nm 未満であることが好ましく、 200nm 未満であることが更に好ましく、 100nm 以下であることが更に好ましく、 50nm 以下であることが更に好ましく、 30nm 以下であることが更に好ましい。 10nm 以下であることが特に好ましく 0nm であることが更に好ましい。

【0062】本発明の光学フィルムの製膜方向（長手方向に相当する）と、フィルムの遅相軸とのなす角度 θ （ここでは θ_1 ）が 0° 、 $+90^\circ$ もしくは -90° に近いほど好ましい。ただし、 θ_1 は製膜方向と遅相軸とがなす狭い角度であり、 $+90^\circ \sim -90^\circ$ の範囲である。特に偏光板保護フィルムとして用いる場合に、得られる偏光板の偏光度向上に寄与する。ここで遅相軸とはフィルム面内の屈折率が最も高くなる方向である。以下、図1に従って好ましい範囲を説明する。

【0063】図1は光学フィルムの製膜方向とフィルムの遅相軸とのなす角度を模式的に説明した概略図である。具体的には、 θ_1 が $-30^\circ \sim +30^\circ$ （図1ではb及びc）或いは $+60^\circ \sim +90^\circ$ （図1ではa）又は $-60^\circ \sim -90^\circ$ （図1ではd）にあることが好ましく、より好ましくは θ_1 が $-20^\circ \sim +20^\circ$ 或いは $+70^\circ \sim +90^\circ$ 又は $-70^\circ \sim -90^\circ$ にあること

が好ましく、更に好ましくは $-15^{\circ} \sim +15^{\circ}$ 或いは $+75^{\circ} \sim +90^{\circ}$ 又は $-75^{\circ} \sim -90^{\circ}$ であることが好ましく、更に好ましくは $-14^{\circ} \sim +14^{\circ}$ 或いは $+80^{\circ} \sim +90^{\circ}$ 又は $-80^{\circ} \sim -90^{\circ}$ であることが好ましく、更に好ましくは $-10^{\circ} \sim +10^{\circ}$ であることが好ましく、更に好ましくは $-5^{\circ} \sim +5^{\circ}$ であることが好ましく、更に好ましくは $-3^{\circ} \sim +3^{\circ}$ であることが好ましい。更に好ましくは $-1^{\circ} \sim +1^{\circ}$ であり、 0° であることが最も好ましい。

【0064】尚、図1における $a' \sim d'$ の範囲は上記の $a \sim d$ の範囲と同義であり、各 $a \sim d$ に含まれる。

【0065】本発明の光学フィルムを偏光板保護フィルムとして用いた際、偏光板の偏光子と偏光板保護フィルムの関係は、偏光子の配向方向と偏光板保護フィルムの遅相軸とのなす角度 θ_2 が 0° 、 $+90^{\circ}$ もしくは -90° に近くなるように配置すると偏光板の偏光度が高くなり好ましい。

【0066】具体的には、 θ_2 が $-30^{\circ} \sim +30^{\circ}$ 或いは $+60^{\circ} \sim +90^{\circ}$ 又は $-60^{\circ} \sim -90^{\circ}$ であることが好ましく、より好ましくは θ_2 が $-20^{\circ} \sim +20^{\circ}$ 或いは $+70^{\circ} \sim +90^{\circ}$ 又は $-70^{\circ} \sim -90^{\circ}$ であることが好ましく、更に好ましくは $-15^{\circ} \sim +15^{\circ}$ 或いは $+75^{\circ} \sim +90^{\circ}$ 又は $-75^{\circ} \sim -90^{\circ}$ であることが好ましく、更に好ましくは $-14^{\circ} \sim +14^{\circ}$ 或いは $+80^{\circ} \sim +90^{\circ}$ 又は $-80^{\circ} \sim -90^{\circ}$ であることが好ましく、更に好ましくは $-10^{\circ} \sim +10^{\circ}$ であることが好ましく、更に好ましくは $-5^{\circ} \sim +5^{\circ}$ であることが好ましく、更に好ましくは $-3^{\circ} \sim +3^{\circ}$ であることが好ましい。更に好ましくは $-1^{\circ} \sim +1^{\circ}$ であり、 0° であることが最も好ましい。

【0067】更に好ましくは θ と面内方向のレターデーション R_0 が下記の関係にあることがより好ましい。 θ は偏光板保護フィルムでは θ_1 であり、偏光板では θ_2 のことである。

【0068】

$$P \leq 1 - \sin^2(2\theta) \cdot \sin^2(\pi R_0 / \lambda)$$

P は0.999、 λ は R_0 及び θ を求めるための三次元屈折率測定の際の光の波長nmである。更に好ましくは P が0.9995であるときに θ と R_0 が上式を満たすことが好ましく、更に好ましくは P が0.9998であるときに θ と R_0 が上式を満たすことが好ましく、更に好ましくは P が0.9999であるときに θ と R_0 が上式を満たすことが好ましく、更に好ましくは P が0.99995であるときに θ と R_0 が上式を満たすことが好ましく、更に好ましくは P が0.99998であるときに θ と R_0 が上式を満たすことが好ましく、更に好ましくは P が0.99999であるときに θ と R_0 が上式を満たすことが好ましい。

【0069】更に本発明の実施態様では、残留有機溶媒量が0.1質量%未満のセルロースエステルフィルムを

提供する。即ち、残留有機溶媒量が0.1質量%未満であると特に膜厚方向のレターデーション R_t の値は安定しており、取扱がしやすかった。偏光板保護フィルムでは、 R_t の変動が少ないことが安定した光学特性を得るために求められている。 R_t の安定したセルロースエステルフィルムを得るため検討を重ねた結果、 R_t はセルロースエステルフィルム自身の残留有機溶媒量に依存して変動することが明らかとなった。製造されたセルロースエステルフィルムは長尺の巻物（ロール）の状態で保管、輸送され、偏光板製造等に用いられる。巻きの状態では、セルロースエステルフィルム自身からの残留有機溶媒の揮散は乏しく、特に100m以上の長さで巻き取られたものは中心にいくほど経時での残留有機溶媒の揮散が少ないため、巻きの中心と最表面との残留有機溶媒量に分布を持つことになる。このため、巻きの中でも R_t の分布を持ってしまうという問題があった。又、保管期間或いは保管条件によっても残留有機溶媒量変動していくため、 R_t の安定した状態で、或いは安定した R_t 値を確認しながら偏光板を製造することが難しかった。

【0070】本発明の光学フィルムは製膜工程で実質的に溶媒を使用することがないため、製膜後巻き取られたセルロースエステルフィルムに含まれる残留有機溶媒量は安定して0.1質量%未満であり、これによって従来以上に安定した R_t を持つセルロースエステルフィルムを提供することが可能である。特に100m以上の長尺の巻物においても安定した R_t を持つセルロースエステルフィルムを提供することが可能となった。該セルロースエステルフィルムは巻きの長さについては特に制限はなく、1500m、2500m、5000mであっても好ましく用いられる。 R_t は500nm以下、更に好ましくは300nm以下が好ましく、更に好ましくは0~150nm以下が好ましく、更に好ましくは30~100nmが好ましい。又、 R_t の変動や分布の幅は $\pm 50\%$ 未満であることが好ましく、 $\pm 30\%$ 未満であることが好ましく、 $\pm 20\%$ 未満であることが好ましく、 $\pm 15\%$ 未満であることが好ましく、 $\pm 10\%$ 未満であることが好ましく、 $\pm 5\%$ 未満であることが好ましい。最も好ましくは R_t の変動がないことである。

【0071】又、上記セルロースエステルフィルムは良好な塗布性を有するものである。セルロースエステルフィルムを用いた光学フィルムでは、各種機能を付与するために塗布工程で帯電防止層、硬化樹脂層、反射防止層、易接着層、防眩層、光学補償層などを塗設することができる。従来の溶液流延法によって製膜されたセルロースエステルフィルムでは、製造後の経過時間によって塗布性が変わることがあった。この問題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、セルロースエステルフィルムの残留有機溶媒量が一因であることが判明した。

【0072】特に、セルロースエステルを溶解もしくは

膨潤させる溶媒を含む塗布組成物によって塗設する際に、セルロースエステルフィルムの残留有機溶媒量が多いとブラッシングを起こしたり、塗膜に微細な亀裂が発生することが確認された。これらの現象は塗布環境にも依存することが判明しているが、完全に原因が特定されてはいない。

【0073】上記セルロースエステルフィルムでは、各種機能を付与するために塗布工程で帯電防止層、硬化樹脂層、反射防止層、防眩層、易接着層、光学補償層、配向層などの機能層を塗設する際に、セルロースエステルを溶解もしくは膨潤させる溶媒を含む塗布組成物によって塗設しても、安定して良好な塗布性を得られることが確認された。又、該セルロースエステルフィルムに塗布層を設けた場合でも、塗布層の膜厚は通常セルロースエステルフィルムの膜厚よりも薄いため、前述のRも値は安定した値を得ることができる。

【0074】残留有機溶媒量が0.1質量%未満であるとそのような塗布故障が起こることは少なく、特に0.08質量%未満ではより少なくなり、0.05質量%未満であることが更に好ましく、0.03質量%未満であることが更に好ましい。特に巻物（ロール）の状態での中心から表面（外）にかけて上記範囲にあることが望ましい。

【0075】残留有機溶媒量は、ヘッドスペースガスクロ法により測定できる。即ち、既知量のセルロースエステルフィルムを密閉容器内で120℃で20分間加熱し、その密閉容器内の気相に含まれる有機溶媒をガスクロマトグラフにより定量する。この結果から残留有機溶媒量（%）を算出することができる。

【0076】残留有機溶媒量（%）＝残留有機溶媒質量（g）／加熱処理前のセルロースエステルフィルム（g）

或いは、加熱前後の質量変化から、下式により残留有機溶媒量（%）を求めることも出来る。

【0077】残留有機溶媒量（%）＝加熱処理前後のセルロースエステルフィルムの質量差（g）／加熱処理前のセルロースエステルフィルム（g）

フィルムが水分を含む場合は、更にセルロースエステルフィルムに含まれている水分量（g）を別の方法で求め、前記の加熱処理前後のセルロースエステルフィルムの質量差（g）から水分の質量（g）を差し引いて求めた値により、残留有機溶媒含有量（%）を求めることができる。

【0078】溶液流延法で作製されたセルロースエステルフィルムの残留有機溶媒量（%）を0.1質量%以下とすることは困難であり、そのためには長い乾燥工程が必要であるが、この方法によれば安いコストで極めて低い残留有機溶媒含有量のセルロースエステルフィルムを得ることが出来、偏光板保護フィルムとして優れた特性を持つセルロースエステルフィルムを得ることができる。

る。

【0079】本発明の光学フィルムはセルロースエステルの他に所望により可塑剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑り剤及びマット剤等を含有させてもよい。

【0080】可塑剤としては例えばトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリナフチルホスフェート、トリキシリルホスフェート、トリスオルト-ビフェニルホスフェート等のリン酸エステル系の可塑剤、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート等のフタル酸エステル系の可塑剤、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等のグリコール酸エステル系の可塑剤などが挙げられる。中でも、フタル酸エステル系やグリコール酸エステル系の可塑剤は、セルロースエステルの加水分解を引き起こし難いことから好ましい。又、凝固点が20℃以下の可塑剤が含まれることが好ましい。このような可塑剤としては、例えばトリクレジルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレートなどが挙げられる。

【0081】又、特に可塑剤の中でも不揮発性を有するものが好ましく使用される。不揮発性可塑剤とは、200℃における蒸気圧が10mmHg以下の化合物であり、極めて低い蒸気圧を有し、かつ低い揮発度を有する性質のものである。好ましくは5mmHg以下、更に好ましくは1mmHg以下である。具体的には特表平6-501040号に記載されている不揮発性燐酸エステルが挙げられ、例えばアリーレンビス（ジアリールホスフェート）エステルが好ましい。

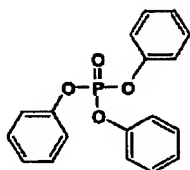
【0082】以下に本発明において好ましい可塑剤の具体例を例示する。

【0083】

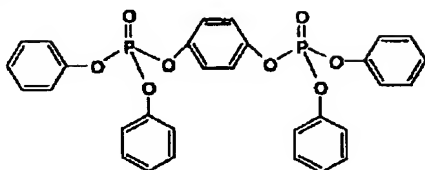
【化1】

可塑剤例示化合物

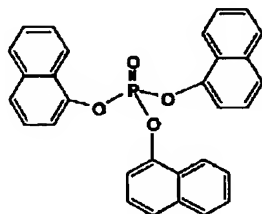
可塑剤1



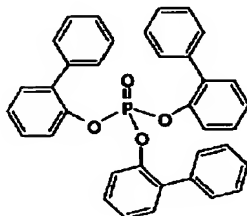
可塑剤2



可塑剤3



可塑剤4



【0084】以上の可塑剤の含有量は寸法安定性の観点から、セルロースエステルに対して0.1～30質量%が好ましく、特に0.5～15質量%が好ましい。

【0085】尚、セルロースエステルフィルムの柔軟性を向上させ、フィルムの加工性（スリット加工或いは打抜加工であり、これらの加工性が悪いと、切断面が鋸状になり、切り屑が発生する。そして、これらの屑がフィルムに付着すると、液晶表示性能が悪くなる）が良くなることから、凝固点が20℃以下、特に14℃以下の可塑剤が多い方が好ましい。

【0086】紫外線吸収剤としては、液晶の劣化防止の観点から、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ、液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましい。例えば「高分子添加剤の最新技術」100頁（1987）シー・エム・シー社刊のベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、アクリレート系、サリシレート系、オキザニリド

系、ヒンダートアミン系、ニッケル系などが挙げられる。好ましくはベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系である。

【0087】以下に紫外線吸収剤の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

UV-1：2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール

UV-2：2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール

UV-3：2-（2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール

UV-4：2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール

UV-5：2-（2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール

UV-6：2, 2'-メチレンビス（4-（1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル）-6-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）フェノール）

UV-7：2-（2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール

UV-8：2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-6-（直鎖及び側鎖ドデシル）-4-メチルフェノール（TINUVIN171：Ciba製）

UV-9：オクチル-3-〔3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-（クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）フェニル〕プロピオネートと2-エチルヘキシル-3-〔3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-（5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）フェニル〕プロピオネートの混合物（TINUVIN109：Ciba製）

又、紫外線吸収剤としては高分子紫外線吸収剤も好ましく用いることができ、特に特開平6-148430号記載のポリマータイプの紫外線吸収剤が好ましく用いられる。

【0088】本発明においては、紫外線吸収剤は0.1～20質量%添加することが好ましく、更に0.5～10質量%添加することが好ましく、更に1～5質量%添加することが好ましい。

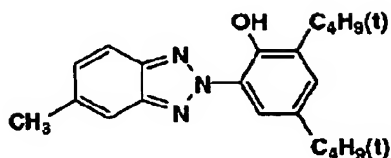
【0089】以下に本発明において好ましい紫外線吸収剤の具体例を例示する。

【0090】

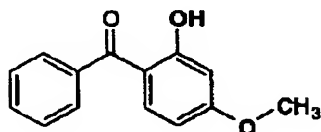
【化2】

紫外線吸収剤例示化合物

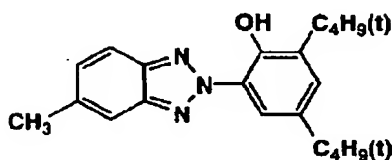
紫外線吸収剤1



紫外線吸収剤2



紫外線吸収剤3



【0091】これらは2種以上を併用したほうが好ましい効果があることが多いので、製造条件、使用条件等により適宜最適な組み合わせを探索するのが好ましい。使用量は、セルロースエステルに対して、0.01～10質量%の範囲であり、好ましくは着色の点から0.1～5質量%である。紫外線吸収剤は熱安定性の高いものが好ましい。

【0092】本発明におけるセルロースエステルには、滑り性を付与するためにマツト剤等の微粒子を添加することができる。微粒子としては、無機化合物の微粒子又は有機化合物の微粒子が挙げられる。

【0093】無機化合物としては、珪素を含む化合物、二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウム等が

好ましく、更に好ましくは、ケイ素を含む無機化合物や酸化ジルコニウムであり、二酸化珪素が特に好ましく用いられる。

【0094】二酸化珪素の微粒子としては、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（以上日本アエロジル（株）製）等の市販品が使用できる。

【0095】酸化ジルコニウムの微粒子としては、例えば、アエロジルR976及びR811（以上日本アエロジル（株）製）等の市販品が使用できる。

【0096】有機化合物としては、例えばシリコーン樹脂、弗素樹脂及びアクリル樹脂等のポリマーが好ましく、中でもシリコーン樹脂が好ましく用いられる。

【0097】上記のシリコーン樹脂の中でも、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えばトスパール103、同105、同108、同120、同145、同3120及び同240（以上、東芝シリコーン（株）製）等の商品名を有する市販品が使用できる。

【0098】本発明に係る微粒子の1次平均粒子径としては、ヘイズを低く抑えるという観点から20nm以下が好ましく、更に好ましくは16～5nmであり、特に好ましくは12～5nmである。

【0099】本発明に係る微粒子の1次平均粒子径の測定は、透過型電子顕微鏡（倍率50万～200万倍）で粒子の観察を行い、粒子100個を観察し、その平均値をもって1次平均粒子径とした。

【0100】これら微粒子の添加方法は常法によって混練するなどにより行うことができるが、特に好ましくは予め溶媒に分散した微粒子とセルロースエステル及び／又は可塑剤及び／又は紫外線吸収剤を混合分散させた後、溶媒を揮発させた固形物とし、これをセルロースエステル溶融物の製造過程で用いることが均一な溶融物が得られる点で等に好ましい。

【0101】上記の光学フィルムは、例えば米国特許第2,492,978号、同第2,739,070号、同第2,739,069号、同第2,492,977号、同第2,336,310号、同第2,367,603号、同第2,607,704号、英国特許第64,071号、同第735,892号、特公昭45-9074号、同49-4554号、同49-5614号、同60-27562号、同61-39890号、同62-4208号に記載の方法を参照して製膜できる。

【0102】又、上記の光学フィルム製造に際し、延伸の前及び／又は後で帯電防止層、ハードコート層、反射防止層、易滑性層、接着層、防眩層、バリアー層等の機能性層を塗設してもよい。この際、コロナ放電処理、プラズマ処理、薬液処理等の各種表面処理を必要に応じて施すことができる。

【0103】カットされたフィルム両端のクリップ把持

部分は、粉碎処理された後、或いは必要に応じて造粒処理や解重合・再重合等の処理を行った後、同じ品種のフィルム用原料として又は異なる品種のフィルム用原料として再利用してもよい。又、前述の可塑剤、紫外線吸収剤、マツト剤等の添加物濃度が異なるセルロースエステルを含む組成物を共押し出して、積層構造のセルロースエステルフィルムを作製することもできる。例えば、スキン層/コア層/スキン層といった構成のセルロースエステルフィルムを作ることが出来る。例えば、マツト剤は、スキン層に多く、又はスキン層のみに入れることが出来る。可塑剤、紫外線吸収剤はスキン層よりもコア層に多く入れることができ、コア層のみにいれてもよい。又、コア層とスキン層で可塑剤、紫外線吸収剤の種類を変更することもでき、例えば、スキン層に低揮発性の可塑剤及び/又は紫外線吸収剤を含ませ、コア層に可塑性に優れた可塑剤、或いは紫外線吸収性に優れた紫外線吸収剤を添加することもできる。スキン層とコア層のTgが異なっても良く、スキン層のTgよりコア層のTgが低いことが好ましい。又、熔融流延時のセルロースエステルを含む溶融物の粘度もスキン層とコア層で異なっても良く、スキン層の粘度>コア層の粘度でも、コア層の粘度 \geq スキン層の粘度でもよい。

【0104】本発明において、上記のようにして製膜されたセルロースエステルフィルムを105℃、5時間という条件下での縦及び横の寸法収縮率が $\pm 0.1\%$ 以下であることが好ましい。又セルロースエステルフィルムの80 μm 換算でのヘイズが0.6%以下であることが好ましく、特にそのヘイズ値が0.5%以下のものが好ましく、更に好ましくは0.1%以下である。尚、ヘイズ値の下限は特に限定されるものではない。又、本発明の光学フィルムの引き裂き強度は10g以上であることが好ましく12g以上であることがより好ましく、15g以上であることが更に好ましく、18g以上であることが更に好ましく、20g以上であることが更に好ましく、22g以上であることが更に好ましい。又セルロースエステルフィルムの引っ張り強度が50N/mm²以上であることが好ましく、又弾性率が3kN/mm²以上であることが好ましい。又セルロースエステルフィルムの動摩擦係数が0.40以下であることが好ましく、更に好ましくは0.35以下である。

【0105】本発明の光学フィルムは寸度安定性に優れ、80℃、90%RHにおける寸法収縮率が $\pm 0.5\%$ 未満であり、更に好ましくは0.3%未満であり、更に好ましくは0.1%未満であり、更に好ましくは0.08%未満であり、更に好ましくは0.06%未満であり、更に好ましくは0.04%未満である。

【0106】本発明の光学フィルム、或いは偏光板保護フィルムとして使用して偏光板には帯電防止加工、クリアハードコート加工、防眩加工、反射防止加工、易接着加工等を施すことが出来る。或いは配向膜を形成して液

晶層を設け、光学補償機能を付与することもできる。

【0107】帯電防止加工とは、樹脂フィルムの取扱の際に、この樹脂フィルムが帯電するのを防ぐ機能を付与するものであり、具体的には、イオン導電性物質や導電性微粒子を含有する層を設けることによって行う。ここでイオン導電性物質とは電気伝導性を示し、電気を運ぶ担体であるイオンを含有する物質のことであるが、例としてはイオン性高分子化合物を挙げることができる。

【0108】イオン性高分子化合物としては、特公昭49-23828号、同49-23827号、同47-28937号に見られるようなアニオン性高分子化合物；特公昭55-734号、特開昭50-54672号、特公昭59-14735号、同57-18175号、同57-18176号、同57-56059号などに見られるような、主鎖中に解離基を持つアイオネン型ポリマー；特公昭53-13223号、同57-15376号、同53-45231号、同55-145783号、同55-65950号、同55-67746号、同57-11342号、同57-19735号、同58-56858号、特開昭61-27853号、同62-9346号に見られるような、側鎖中にカチオン性解離基を持つカチオン性ペンダント型ポリマー；等を挙げることができる。

【0109】これらのうち、好ましいのは導電性物質が微粒子状をしており、上記樹脂中にこれらを微分散し添加したものであって、これらに用いられる好ましい導電性物質として、金属酸化物やこれらの複合酸化物からなる導電性微粒子及び特開平9-203810号に記載されているようなアイオネン導電性ポリマー或いは分子間架橋を有する第4級アンモニウムカチオン導電性ポリマー粒子などを含有することが望ましい。好ましい粒径としては5nm~10 μm の範囲であり、更に好ましい範囲は用いられる微粒子の種類に依存する。

【0110】導電性微粒子である金属酸化物の例としては、ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、SiO₂、MgO、BaO、MoO₂、V₂O₅等、或いはこれらの複合酸化物が好ましく、特にZnO、TiO₂及びSnO₂が好ましい。異種原子を含む例としては、例えばZnOに対してはAl、In等の添加、TiO₂に対してはNb、Ta等の添加、又SnO₂に対しては、Sb、Nb、ハロゲン元素等の添加が効果的である。これら異種原子の添加量は0.01~25mol%の範囲が好ましいが、0.1~15mol%の範囲が特に好ましい。

【0111】又、これらの導電性を有するこれら金属酸化物粉体の体積抵抗率は10⁷ Ωcm 以下、特に10⁵ Ωcm 以下であって、1次粒径が100Å以上0.2 μm 以下で、高次構造の長径が30nm以上6 μm 以下である特定の構造を有する粉体を導電層に体積分率で0.01%以上20%以下含んでいることが好ましい。

【0112】又、分散性粒状ポリマーとしての架橋型カチオン性導電性ポリマーの特徴は、粒子内のカチオン成分を高濃度、高密度に持たせることができるため、優れた導電性を有しているばかりでなく、低相対湿度下においても導電性の劣化は見られず、粒子同志も分散状態ではよく分散されているにもかかわらず、塗布後造膜過程において粒子同志の接着性もよいため膜強度も強く、又他の物質例えば支持体にも優れた接着性を有し、耐薬品性に優れている。

【0113】帯電防止層に用いられるこれら架橋型のカチオン性導電性ポリマーである分散性粒状ポリマーは一般に約10nm～0.3μmの粒子サイズ範囲にあり、好ましくは50nm～0.15μmの範囲の粒子サイズが用いられる。ここで用いる“分散性粒状性ポリマー”とは、視覚的観察によって透明又はわずかに濁った溶液に見えるが、電子顕微鏡の下では粒状分散物として見えるポリマーである。下層塗布組成物に上層の膜厚に相当する粒子径よりも大きなゴミ(異物)が実質的に含まれない塗布組成物を用いることによって、上層の異物故障を防止することができる。

【0114】該微粒子と樹脂の比率は微粒子1質量部に対して、樹脂が0.5～4質量部が密着性の点で好ましく、特に紫外線照射後の密着性では微粒子1質量部に対して、樹脂が1～2質量部であることが好ましい。

【0115】ここで使用される樹脂は、例えばセルロースアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、又はセルロースナイトレート等のセルロース誘導体、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、又はコポリブチレン/テレノイソフタレート等のポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、又はポリビニルベンザール等のポリビニルアルコール誘導体、ノルボルネン化合物を含有するノルボルネン系ポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリプロピルメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等のアクリル樹脂もしくはアクリル樹脂とその他樹脂との共重合体を用いることが出来るが特にこれらに限定されるものではない。この中でセルロース誘導体或いはアクリル樹脂が好ましく、更にアクリル樹脂が最も好ましく用いられる。

【0116】帯電防止層等の樹脂層に用いられる樹脂としては、重量平均分子量が40万を超え、ガラス転移点が80～110℃である前述の熱可塑性樹脂が光学特性及び塗布層の面品質の点で好ましい。

【0117】ガラス転移点はJIS K7121に記載の方法にて求めることができる。ここで使用する樹脂は下層で使用している樹脂全体の60質量%以上、更に好ましくは80質量%以上であることが好ましく、必要に

応じて活性線硬化性樹脂或いは熱硬化樹脂を添加することもできる。これらの樹脂はバインダーとして前述の適当な溶剤に溶解した状態で塗設される。

【0118】帯電防止層を塗設するための塗布組成物には、次の溶剤が好ましく用いられる。溶剤としては、炭化水素、アルコール類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類、その他の溶媒(メチレンクロライド)を適宜混合して使用することができるが特にこれらに限定されるものではない。

【0119】これらの溶媒のうち、沸点が低い溶媒は蒸発によって空気中の水分を結露させやすく、調液工程、塗布工程にて塗布組成物中に水分を取り込みやすい。特に、降雨時には外部の湿度上昇の影響を受けやすく、湿度65%RH以上の環境ではその影響が顕著となってくる。特に調液工程で樹脂の溶解時間が長時間となったり、塗布工程で塗布組成物が空気に暴露されている時間が長くなったり、塗布組成物と空気との接触面積が広い場合はその影響は大きくなる。

【0120】上記炭化水素類としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等が挙げられ、アルコール類としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、2-メチル-2-ブタノール、シクロヘキサノール等が挙げられ、ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられ、エステル類としては、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、乳酸エチル、乳酸メチル等が挙げられ、グリコールエーテル(C1～C4)類としては、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノn-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、又はプロピレングリコールモノ(C1～C4)アルキルエーテルエステル類としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、その他の溶媒としてメチレンクロライド、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。特にこれらに限定されるものではないが、これらを適宜混合した溶媒も好ましく用いられる。

【0121】本発明における塗布組成物を塗布する方法は、ドクターコート、エクストルージョンコート、スライドコート、ロールコート、グラビアコート、ワイヤーバーコート、リバースコート、カーテンコート、押し出しコート或いは米国特許第2,681,294号に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート方法等により0.1～10μmの乾燥膜厚となるように塗布す

ることが出来る。好ましくは通常0.1~1 μ mの乾燥膜厚となるように塗布される。

【0122】本発明の光学フィルムには、クリアハードコート層を設けることが出来る。クリアハードコート層としては活性線硬化性樹脂或いは熱硬化樹脂が好ましく用いられる。

【0123】活性線硬化性樹脂層とは紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応などを経て硬化する樹脂を主たる成分とする層をいう。活性線硬化性樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂などが代表的なものとして挙げられるが、紫外線や電子線以外の活性線照射によって硬化する樹脂でもよい。紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、又は紫外線硬化型エポキシ樹脂等を挙げることが出来る。

【0124】紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、もしくはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば、特開昭59-151110号）。

【0125】紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂は、一般にポリエステルポリオールに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば、特開昭59-151112号）。

【0126】紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂の具体例としては、エポキシアクリレートをオリゴマーとし、これに反応性希釈剤、光反応開始剤を添加し、反応させたものを挙げることが出来る（例えば、特開平1-105738号）。この光反応開始剤としては、ベンゾイン誘導体、オキシムケトン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体等のうちから、1種もしくは2種以上を選択して使用することが出来る。

【0127】又、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げることが出来る。これらの樹脂は通常公知の光増感剤と共に使用される。

【0128】又上記光反応開始剤も光増感剤としても使

用出来る。具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることが出来る。又、エポキシアクリレート系の光反応剤の使用の際、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルホスフィン等の増感剤を用いることが出来る。

【0129】塗布乾燥後に揮発する溶媒成分を除いた紫外線硬化性樹脂組成物に含まれる光反応開始剤、又は光増感剤は該組成物の2.5~6質量%であることが特に好ましい。2.5%未満では樹脂フィルムから溶出する可塑剤及び/又は紫外線吸収剤によって硬化阻害を受け、耐擦傷性が低下し、逆に6質量%を超えると相対的に紫外線硬化性樹脂成分が減るため逆に耐擦傷性が低下したり、塗布性が悪化するなどのため塗膜の面品質を悪くすることがある。

【0130】樹脂モノマーとしては、例えば、不飽和二重結合が一つのモノマーとして、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、酢酸ビニル、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、スチレン等の一般的なモノマーを挙げることが出来る。又不飽和二重結合を二つ以上持つモノマーとして、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、1,4-シクロヘキサジエンジアクリレート、1,4-シクロヘキシルジメチルジアクリレート、前出のトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリルエステル等を挙げることができる。

【0131】活性線硬化性樹脂層の塗布組成物の固形分濃度は10~95質量%であることが好ましく、塗布方法により適当な濃度が選ばれる。

【0132】活性線硬化性樹脂を光硬化反応により硬化皮膜層を形成するための光源としては、紫外線を発生する光源であれば何れでも使用出来る。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることが出来る。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量は20~10000mJ/cm²程度あればよく、好ましくは50~2000mJ/cm²である。近紫外線領域から可視光線領域にかけてはその領域に吸収極大のある増感剤を用いることによって使用出来る。

【0133】活性線硬化性樹脂層を塗設する際の溶媒として前述の樹脂層を塗設する溶媒、例えば、炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類、その他の溶媒の中から適宜選択し、或いは混合されて利用できる。好ましくは、プロピレングリコールモノ(C1~C4)アルキルエーテル又はプロピレングリコールモノ(C1~C4)アルキルエーテルエステルを5質量%以上、更に好ましくは5~80質量%以

上含有する溶媒が用いられる。

【0134】紫外線硬化性樹脂組成物塗布液の塗布装置としては、グラビアコーター、スピナーコーター、ワイヤーバーコーター、ロールコーター、リバースコーター、押出コーター、エアードクターコーター等公知の装置を用いることが出来る。塗布量はウェット膜厚で0.1～30 μ mが適当で、好ましくは、0.5～15 μ mである。塗布速度は好ましくは10～60m/minで行われる。

【0135】紫外線硬化性樹脂組成物は塗布乾燥された後、紫外線を光源より照射するが、照射時間は0.5秒～5分がよく、紫外線硬化性樹脂の硬化効率、作業効率とから3秒～2分がより好ましい。

【0136】このような被膜層には滑り性を付与するために、無機或いは有機の微粒子を加えることもできる。例えば、無機微粒子としては酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、硫酸カルシウム等を挙げることができ、又有機微粒子としては、ポリメタクリル酸メチルアクリレート樹脂粉末、アクリルスチレン系樹脂粉末、ポリメチルメタクリレート樹脂粉末、シリコン系樹脂粉末、ポリスチレン系樹脂粉末、ポリカーボネート樹脂粉末、ベンゾグアナミン系樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、或いはポリ弗化エチレン系樹脂粉末等を挙げることができ、紫外線硬化性樹脂組成物に加えることが出来る。これらの微粒子粉末の平均粒径としては、体積平均粒径0.005～0.1 μ mの粒子を樹脂組成物100質量部に対して0.1～5質量部配合することが望ましい。

【0137】又、同様な材質でより粒径の大きな0.1～10 μ mの粒子及び／又は前記の微粒子を添加して防眩層とすることもできる。0.5～20質量%の微粒子を添加することが好ましい。

【0138】前述したように、帯電防止層等の樹脂層の上にこれら活性線硬化性樹脂層を設けることもできる。帯電防止層或いはクリアハードコート層はそれぞれ単独でもしくは積層して設けることができる。具体的には、特願平11-291784号、特開平6-123806号、同9-113728号、同9-203810号等の帯電防止付き光学フィルム、偏光板保護フィルム、セルロースエステルフィルム等のどちらかの面に直接もしくは下引き層を介して設けることが出来るのである。

【0139】本発明の光学フィルムには、反射防止層を設けることもできる。反射防止層の構成としては、単層、多層等各種知られているが、多層のものとしては高屈折率層、低屈折率層を交互に積層した構造のものが一般的である。

【0140】構成の例としては、透明基材側から高屈折

率層／低屈折率層の2層の順のものや、屈折率の異なる3層を、中屈折率層（透明基材或いはハードコート層よりも屈折率が高く、高屈折率層よりも屈折率の低い層）／高屈折率層／低屈折率層の順に積層されているもの等があり、更に多くの反射防止層を積層するものも提案されている。中でも、耐久性、光学特性、コストや生産性などから、ハードコート層を有する基材上に、高屈折率層／中屈折率層／低屈折率層の順に塗布することが好ましい構成である。

【0141】基材面に（中屈折層を設ける場合もある）高屈折率層、空気に向かって低屈折率層を順に積層し、高屈折率層及び低屈折率層の光学膜厚光の波長に対しある値に設定することにより光学干渉層を作り、反射防止積層体としたものが反射防止層としては特に好ましく、屈折率と膜厚は分光反射率の測定より計算して算出し得る。

【0142】屈折率の高低はそこに含まれる金属或いは化合物によってほぼ決まり、例えばTiは高く、Siは低く、Fを含有する化合物は更に低く、このような組み合わせによって屈折率が設定される。

【0143】透明基材上に多層の反射防止層を逐次積層して反射防止層を作製するには、反射防止層のうち少なくとも1層を、高屈折率層としてはチタン、ジルコニウム等の金属アルコキシド及びその加水分解物から選ばれる化合物、活性エネルギー線反応性化合物及び有機溶媒を含有する組成物を塗布し、活性エネルギー線を照射して形成された高屈折率層と、この上に（中屈折層を設ける場合もある）、低屈折物質及び有機溶媒を含有する低屈折率層組成物を塗布し低屈折率塗膜とした後に、活性エネルギーを付与して低屈折率層を形成し反射防止層を形成する。

【0144】本発明における好ましい高屈折率層は、透明基材上の多層ある反射防止層のうち少なくとも1層を、活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシド及びその加水分解物から選ばれる少なくとも一つ、後述する一般式（II）で表される活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物、又、好ましくは該一般式（II）の化合物を除く活性エネルギー線反応性化合物を含有しており、高屈折率組成物を該透明基材上に塗設後、塗膜に活性エネルギー線を照射して任意の屈折率の高屈折率層を形成するものである。

【0145】高屈折率層に使用される金属アルコキシド及びその部分加水分解物から選ばれる少なくとも一つの化合物、及び後述する一般式（II）の活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物の何れの金属は同様なものであり、金属としてはAl、Si、Ti、V、Ni、Cu、Zn、Y、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Sb、Sr、La、Ta、Tl、W、Ce及びNdを挙げる事が出来る。後述する一般式（II）の活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物の何れの金属化

合物は、特に紫外線照射により、これらを含む層の屈折率を変化させるのに役立つ。好ましい金属としては、Al、Si、Ti、V、Zn、Y、Zr、In、Sn、Sr、Ta、Tl、W及びCeであり、特に屈折率を変化させ易い好ましい金属としてはTi、Zr、Tl、In(In-Sn錯体として)、Sr(Sr-Ti₂O₃錯体として)である。Tiの場合、光に反応することは知られているが、Ti化合物を含む層の屈折率を光により変化させることについては知られていない。

【0146】屈折率を変化させるのに必要な活性エネルギー線量、特に紫外線照射量は、後述の紫外線反応性化合物を反応硬化させる照射量と同程度でよい。又、活性エネルギーとしてプラズマ照射、熱処理等によっても可能である。

【0147】活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシドとしては、炭素原子数1~10のものがよいが、好ましくは炭素原子数1~4である。又金属アルコキシドの加水分解物はアルコキシド基が加水分解を受けて—金属原子—酸素原子—金属原子—のように反応し、架橋構造を作り、硬化した層を形成する。

【0148】活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシドの例として；Alのアルコキシドとしては、Al(O—CH₃)₃、Al(OC₂H₅)₃、Al(O—i—C₃H₇)₃、Al(O—n—C₄H₉)₃；Siの例としては、Si(OCH₃)₄、Si(OC₂H₅)₄、Si(O—i—C₃H₇)₄、Si(O—t—C₄H₉)₄；Tiの例としては、Ti(OCH₃)₄、Ti(OC₂H₅)₄、Ti(O—n—C₃H₇)₄、Ti(O—i—C₃H₇)₄、Ti(O—n—C₄H₉)₄、Ti(O—n—C₃H₇)₄の2~10量体、Ti(O—i—C₃H₇)₄の2~10量体、Ti(O—n—C₄H₉)₄の2~10量体、Vの例としては、VO(OC₂H₅)₃；Znの例としては、Zn(OC₂H₅)₂；Yの例としては、Y(OC₄H₉)₃；Zrの例としては、Zr(OCH₃)₄、Zr(OC₂H₅)₄、Zr(O—n—C₃H₇)₄、Zr(O—i—C₃H₇)₄、Zr(O—i—C₄H₉)₄、Zr(O—n—C₄H₉)₄の2~10量体；Inの例としては、In(O—n—C₄H₉)₃；Snの例としては、Sn(O—n—C₄H₉)₄、Taの例としてはTa(OCH₃)₅、Ta(O—n—C₃H₇)₅、Ta(O—i—C₃H₇)₅、Ta(O—n—C₄H₉)₅；Wの例としては、W(OC₂H₅)₆；Ceの例としては、Ce(OC₃H₇)₃等が挙げられる。これらを単独で又は2種以上組み合わせ用いることが出来る。中でも、Ti(O—n—C₃H₇)₄、Ti(O—i—C₃H₇)₄、Ti(O—n—C₄H₉)₄、Ti(O—n—C₃H₇)₄の2~10量体、Ti(O—n—C₄H₉)₄の2~10量体；Zr(O—i—C₃H₇)₄、Zr(O—n—C₄H₉)₄；Si(OC₂H₅)₄、Si(O—i—C₃H₇)₄が特に好ましい。

【0149】上記金属アルコキシドを加水分解(部分又は完全加水分解)させて使用してもよく、酸性触媒又は塩基性触媒の存在下に例えば上記の金属アルコキシドを有機溶媒中で加水分解することによって得られる。この酸性触媒としては、例えば硝酸、塩酸等の鉱酸やシュウ酸、酢酸等の有機酸がよく、又塩基性触媒としては、例えばアンモニア等が挙げられる。

【0150】上記金属アルコキシド化合物を含む層は、金属アルコキシド自身が自己縮合して架橋し網状結合するものである。その反応を促進するために触媒や硬化剤を使用することが出来、それらには金属キレート化合物、有機カルボン酸塩等の有機金属化合物や、アミノ基を有する有機ケイ素化合物、光酸発生剤等がある。これらの触媒又は硬化剤の中で特に好ましいのは、アルミキレート化合物と光による酸発生剤(光酸発生剤)であり、アルミキレート化合物の例としてはエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート等であり、他の光酸発生剤の例としてはベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェートやその他のホスホニウム塩やトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェートの塩等を挙げることが出来る。

【0151】使用する活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシド及び/又はその加水分解物を含む塗布組成物には、塗布液の保存安定化のためにβ-ジケトンと反応させてキレート化合物を添加することにより安定な塗布組成物とすることが出来る。このβ-ジケトンの具体例として、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸—n—プロピル、アセト酢酸—i—プロピル、アセチルアセトン等を挙げることが出来るが、特に安定性の面から好ましいのは、アセト酢酸エチルである。β-ジケトンは、上記金属アルコキシド又はその加水分解物に対してモル比として0.5~2の範囲で用いられるが、より好ましい範囲は0.8~1.2である。

【0152】高屈折率層に好ましく使用される、後述する一般式(II)の活性エネルギー線反応性の金属アルコキシドの化合物を除く、活性エネルギー線反応性化合物は、重合可能なビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、イソプロベニル基、エポキシ基等の重合性基を二つ以上有するもので、活性エネルギー線照射により架橋構造又は網目構造を形成するものが好ましい。これらの活性基のうちアクリロイル基、メタクリロイル基又はエポキシ基が重合速度、反応性の点から好ましく、多官能モノマー又はオリゴマーがより好ましい。

【0153】アクリル基又はメタクリル基を有する上記活性エネルギー線硬化性樹脂としては、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルア

リレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂等を挙げることが出来る。

【0154】紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、もしくはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば、特開昭59-151110号）。

【0155】紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂は、一般にポリエステル末端の水酸基やカルボキシル基に2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、アクリル酸のようなモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば、特開昭59-151112号）。

【0156】紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂は、エポキシ樹脂の末端の水酸基にアクリル酸、アクリル酸クロライド、グリシジルアクリレートのようなモノマーを反応させて得られる。

【0157】紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂としては、エチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタエリスリトール等を挙げることが出来る。

【0158】上記活性エネルギー線反応性化合物を光重合或いは光架橋反応を開始させるには上記活性エネルギー線反応性化合物のみでも開始するが、重合の誘導期が長かったり重合開始が遅かったりするため、光増感剤や光開始剤を用いることが好ましく、それにより重合を早めることが出来る。これらの光増感剤や光開始剤は公知のものを使用し得る。具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーケトン、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルウラムモノサルファイド、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることが出来る。

【0159】又、エポキシアクリレート基を有する活性エネルギー線反応性化合物の場合は、 n -ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルホスフィン等の増感剤を用いることが出来る。光反応を開始するにはこの活性エネルギー線反応性化合物に用いられる光反応開始剤又は光増感剤の量は紫外線反応性化合物の100

質量部に対して0.1~15質量部で十分であり、好ましくは1~10質量部である。この増感剤は近紫外線領域から可視光線領域に吸収極大のあるものが好ましい。

【0160】活性エネルギー線反応性エポキシ樹脂も好ましく用いられる。活性エネルギー線反応性エポキシ樹脂としては、芳香族エポキシ化合物（多価フェノールのポリグリシジルエーテル）、例えば、水素添加ビスフェノールA又はビスフェノールAとエピクロヒドリンとの反応物のグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、脂肪族エポキシ樹脂としては、脂肪族多価アルコール又はそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートのホモポリマー、コポリマーなどがあり、その代表例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ノナプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールテトラグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールのポリグリシジルエーテル、脂環式エポキシ化合物、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサノール、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3',4'-エポキシ)シクロヘキサノ-メタジエポキシ、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノール、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)ジシクロペンタジエンジエポキシ、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサノール)、ジシクロペンタジエンジエポキシ、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリグリシジルエーテル、ポリグリシジルアクリレート、ポリグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートと他のモノマーとの共重合体、ポリ-2-グリシジルオキシエチルアクリレート、ポリ-2-グリシジルオキシエチル

メタクリレート、2-グリシジルオキシエチルアクリレート、2-グリシジルオキシエチルアクリレート又は2-グリシジルオキシエチルメタクリレートと他のモノマーとの共重合物、ビス-2, 2-ヒドロキシシクロヘキシルプロパンジグリシジルエーテル等を挙げることが出来る。本発明はこれらの化合物に限定せず、これらから類推される化合物も含むものである。

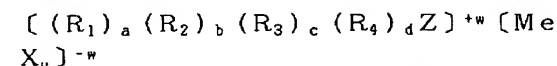
【0161】活性エネルギー線反応性化合物エポキシ樹脂は、エポキシ基を分子内に2つ以上有するもの以外に、モノエポキシサイドも所望の性能に応じて配合して使用することが出来る。

【0162】活性エネルギー線反応性化合物エポキシ樹脂はラジカル重合によるのではなく、カチオン重合により重合、架橋構造又は網目構造を形成する。ラジカル重合と異なり反応系中の酸素に影響を受けないため好ましい活性エネルギー線反応性樹脂である。

【0163】エチルスルホン酸銀、ポリ硼素酸銀等も好ましく用いることが出来る。有用な活性エネルギー線反応性エポキシ樹脂は、活性エネルギー線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出する化合物を光重合開始剤又は光増感剤により重合する。照射によりカチオン重合させるルイス酸を放出するオニウム塩での複塩の一群が特に好ましい。

【0164】かかる代表的なものは下記一般式 (I) で表される化合物である。

一般式 (I)



式中、カチオンはオニウムであり、ZはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、ハロゲン(例えばI、Br、Cl)、又はN=N(ジアゾ)であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は同一であっても異なってもよい有機の基である。a、b、c、dはそれぞれ0~3の整数であって、 $a+b+c+d$ はZの価数に等しい。Meはハロゲン化物錯体の中心原子である金属又は半金属(metalloid)であり、B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等である。Xはハロゲンであり、wはハロゲン化錯体イオンの正味の電荷であり、vはハロゲン化錯体イオン中のハロゲン原子の数である。vから中心原子Meの価数を減じたものがwとなる。

【0165】上記一般式 (I) で表される化合物の陰イオン $[MeX_v]^-$ の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF_4^-)、テトラフルオロホスフェート(PF_4^-)、テトラフルオロアンチモネート(SbF_4^-)、テトラフルオロアルセネート(AsF_4^-)、ヘキサクロロアンチモネート($SbCl_6^-$)等を挙げることが出来る。更に陰イオン $[MeX_v]^-$ には (OH^-) の陰イオンも用いることが出来る。又、その他の陰イオンとして

は過塩素酸イオン(ClO_4^-)、トリフルオロメチル亜硫酸イオン($CF_3SO_3^-$)、フルオロスルホン酸イオン(FSO_3^-)、トルエンスルホン酸イオン、トリニトロベンゼン酸陰イオン等を挙げることが出来る。

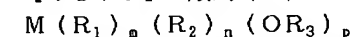
【0166】このようなオニウム塩の中でも特に芳香族オニウム塩をカチオン重合開始剤として使用するのが特に有効であり、中でも特開昭50-151996号、同50-158680号等に記載の芳香族ハロニウム塩、特開昭50-151997号、同52-30899号、同59-55420号、同55-125105号等に記載のVIA族芳香族オニウム塩、特開昭56-8428号、同56-149402号、同57-192429号等に記載のオキソスルホニウム塩、特公昭49-17040号等に記載の芳香族ジアゾニウム塩、米国特許第4, 139, 655号等に記載のチオピリリウム塩等が好ましい。又、アルミニウム錯体や光分解性ケイ素化合物系重合開始剤等を挙げることが出来る。上記カチオン重合開始剤と、ベンゾフェノン、ベンズインイソプロピルエーテル、チオキサントンなどの光増感剤を併用することが出来る。

【0167】活性エネルギー線硬化樹脂組成物において、重合開始剤は、一般的には活性エネルギー線硬化性エポキシ樹脂(プレポリマー)100質量部に対して好ましくは0.1~15質量部、より好ましくは1~10質量部の範囲で添加される。又エポキシ樹脂を上記ウレタンアクリレート型樹脂、ポリエーテルアクリレート型樹脂等とも併用することも出来、この場合、活性エネルギー線ラジカル重合開始剤と活性エネルギー線カチオン重合開始剤を併用することが好ましい。

【0168】活性エネルギー線硬化樹脂含有層には、公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂或いはゼラチンなどの親水性樹脂等のバインダーを上記活性エネルギー線硬化樹脂に混合して使用することが出来る。これら樹脂にはその分子中に極性基を持っていることが好ましく、極性基としては、 $-COOM$ 、 $-OH$ 、 $-NR_2$ 、 $-NR_3X$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-OPO_3M$ (ここで、Mは水素原子、アルカリ金属又はアンモニウム基を、Xはアミン塩を形成する酸を、Rは水素原子、アルキル基を表す)等を挙げることが出来る。

【0169】次に一般式 (II) の活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物について説明する。

【0170】一般式 (II)



ここで、Oは酸素原子、 R_1 は活性エネルギー線反応性基で、ビニル基、イソプロベニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基を有する基を表し、 R_2 は炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基を表し、 R_3 は炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基又は水素原子を表し、 $m+n+p=q$ で、qは金属の原子価で、 $q-1 \geq m \geq 1$ 、 $q-1 \geq p \geq 1$ 、 $q-1 \geq n \geq 0$

であり、 m 、 n 及び p は正の整数を表す。

【0171】一般式(II)の活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物の R_1 は活性エネルギー線反応性基で不飽和二重結合性の官能基を有しており、上記のうちアクリロイル基、メタクリロイル基又はエポキシ基が反応性の速さから好ましい。又反応する際、酸素の影響を受けないエポキシ基が特に好ましい。 R_3 Oのアルコキシ基は、前述の活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシドと同様に加水分解を受けながら金属酸化物へと連鎖的に反応する。

【0172】この活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物は上記活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシド化合物とともに加水分解を受けながら相互に反応し、金属酸化物マトリックスの中に組み込まれ、結合し架橋する。

【0173】前記活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物は上記活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシド化合物とともに加水分解を受けながら相互に反応し、金属酸化物マトリックスの中に組み込まれ、結合し架橋する。

【0174】一方、活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物の活性エネルギー線反応性基とこれ以外の活性エネルギー線反応性化合物も、活性エネルギー線により重合し、相互に架橋結合を形成する。

【0175】これら両方の架橋結合が相乗効果となってこれらを含む層は非常に高い硬度を持つようになる。これらの架橋構造は、無機酸化物と有機ポリマーが結合し合ったハイブリッドの状態になっていると考えられる。このようなハイブリッドの状態は金属酸化物と有機物が混在する状態とは異なり、一体化しているため硬度が高く、相分離が起きにくい。従って、均質な塗膜が出来やすく、硬度が不足したり、白濁したり、透過率が低下するなどの問題点を解決することが出来る。

【0176】活性エネルギー線反応性基は金属に直接結合していてもよく、酸素原子を介して結合していてもよく、又オキシアルキル基を介していてもよい。

【0177】この活性エネルギー線反応性の金属アルコキシドの具体的例として、ビニルトリメトキシチタン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)チタン、ジビニロキシメトキシチタン、グリシジルオキシエチルトリエトキシチタン、γ-アクリロイルオキシプロピルトリー- n -プロピルチタン、γ-メタクリロイルオキシ- n -プロピルトリー- n -プロピルチタン、ジ(γ-アクリロイルオキシ- n -プロピル)ジ- n -プロピルチタン、アクリロイルオキシジメトキシエチルチタン、ビニルトリメトキシジルコン、ジビニロキシメトキシジルコン、アクリロイルオキシエチルトリエトキシジルコン、γ-アクリロイルオキシ- n -プロピルトリー- n -プロピルジルコン、γ-メタクリロイルオキシ- n -プロピルトリー- n -プロピルジルコン、ジ(γ-アクリロイルオキ

シ- n -プロピル)ジ- n -プロピルジルコン、アクリロイルオキシジメトキシエチルジルコン、ビニルジメトキシタリウム、ビニルジ(β-メトキシエトキシ)タリウム、ジビニロキシメトキシタリウム、アクリロイルオキシエチルジエトキシタリウム、γ-アクリロイルオキシ- n -プロピルジ- n -プロピルタリウム、γ-メタクリロイルオキシ- n -プロピルジ- n -プロピルタリウム、ジ(γ-アクリロイルオキシ- n -プロピル)- n -プロピルタリウム、アクリロイルオキシメトキシエチルタリウム、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、ジビニロキシメトキシシラン、β-(3,4-エポキシクロヘキシル)-エチルトリアルコキシシラン、アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、グリシジルオキシエチルトリエトキシシラン、γ-アクリロイルオキシ- n -プロピルトリー- n -プロピルシラン、γ-メタクリロイルオキシ- n -プロピルトリー- n -プロピルシラン、ジ(γ-アクリロイルオキシ- n -プロピル)ジ- n -プロピルシラン、アクリロイルオキシジメトキシエチルシラン等を挙げることが出来る。

【0178】高屈折率層に使用する前記一般式(II)の活性エネルギー線反応性基と、好ましく使用される該一般式(II)を除く活性エネルギー線反応性化合物の反応基に対する活性エネルギー線による光重合の挙動はほとんど変わりなく、前述の一般式(II)を除く活性エネルギー線化合物の光増感剤や光開始剤などは同様なものが用いられる。

【0179】活性エネルギー線は、紫外線、電子線、γ線等で、化合物を活性させるエネルギー源であれば制限なく使用出来るが、紫外線、電子線が好ましく、特に取り扱いが簡便で高エネルギーが容易に得られるという点で紫外線が好ましい。紫外線反応性化合物を光重合させる紫外線の光源としては、紫外線を発生する光源であれば何れでも使用出来る。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることが出来る。又、ArFエキシマレーザ、KrFエキシマレーザ、エキシマランプ又はシンクロトロン放射光等も用いることができる。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量は50mJ/m²以上、好ましくは100mJ/cm²以上、更に400mJ/cm²以上が好ましい。紫外線は多層の反射防止層を1層ずつ照射してもよいし、積層後照射してもよい。生産性の点から、多層を積層後、紫外線を照射することが好ましい。又この際には酸素濃度が0.5%以下の条件で行うのが効率的であり、硬化速度の点で好ましい。

【0180】又、電子線も同様に使用出来る。電子線としては、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50

～1000keV、好ましくは100～300keVのエネルギーを有する電子線を挙げることが出来る。

【0181】本発明の光学フィルムには、プラズマ処理も行うことができる。プラズマ処理を連続的に行うものが好ましく、これらの装置の例としては例えば、特願平11-143206号に記載のものが挙げられる。プラズマ処理の時間等は条件により異なるので一概にはいえないが、プラズマ処理の条件にはプラズマ処理ガス条件（ガス種、ガス濃度、ガス封入条件、圧力等）、電界強度、放電条件等がある。これらは適宜コントロールすることができる。

【0182】一般的に処理用ガスとしては、水素、酸素、窒素、二酸化炭素、フッ素含有化合物ガス等の反応性ガスが効果的である。

【0183】又プラズマ発生法では、真空プラズマ放電処理に於いては、その雰囲気をも、 $6.6 \sim 2.7 \times 10^3$ Paの範囲に保つように、上記反応ガスを導入する必要がある。処理速度を増加させる為には、対向電極になるべく高圧側で高出力条件を採用するのが好ましいが、電界強度を上げ過ぎると基材にダメージを与えることになる場合がある。

【0184】大気圧近傍でプラズマ放電を行う場合には、ヘリウムやアルゴン等の不活性ガスが必要であり、上記反応ガスとの割合も60%以上と不活性ガスの割合を多くしないと電極間に安定な放電が発生しない。ここでも反応ガスの割合をなるべく多くし、高出力条件を採用するのが処理速度を増加させる為には好ましいが同様に電界強度を上げ過ぎると基材にダメージを与えることになる。

【0185】しかし上記大気圧近傍でも対向電極間にパルス化された電界を印加しプラズマを発生させる場合には、上記不活性ガスは必ずしも必要なく、反応ガス濃度を増加させることができる。これにより反応速度は大きく増加させることが可能になる。

【0186】パルス電圧波形は特に限定されず、例えば特開平10-130851号の図1(a)～(d)に記載されたパルス波形であってもよい。しかしながら、パルスの立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われる。特に、パルスの立ち上がり時間及び立ち下がり時間が40ns～100μsであることが好ましい。40ns未満では現実的でなく、100μsを超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなる。より好ましくは50ns～5μsである。尚、ここでいう「立ち上がり時間」とは電圧変化が連続して正である時間、「立ち下がり時間」とは電圧変化が連続して負である時間を指すものとする。更に、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。このような変調は高速連続表面処理を行うのに適している。

【0187】パルス電界の周波数は、1kHz～100

kHzであることが好ましい。1kHz未満であると処理に時間がかかりすぎ、100kHzを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。又、一つのパルス電界が印加される時間は、1～1000μsであることが好ましい。1μs未満であると放電が不安定なものとなり、1000μsを超えるとアーク放電に移行しやすくなる。より好ましくは、3～200μsである。ここで「一つのパルス電界が印加される時間」とは、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界における、一つのパルスの連続するON時間を言う。

【0188】対向電極に印加する電圧の大きさは適宜決められるが、電極に印加した際に電界強度が1～100kV/cmとなる範囲にすることが好ましい。1kV/cm未満であると処理に時間がかかりすぎ、100kV/cmを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。又、大きい程処理速度は増加するが上げ過ぎると基材にダメージを与えるのは同様である。又、直流が重畳されたパルス電界を印加してもよい。

【0189】本発明においては、表面処理に供されるシート状基材は、対向電極間の空間を連続的に走行させるように処理容器内に導入され、排出される。上記シート状基材の導入及び排出は、公知の方法により行うことができる。

【0190】処理ガス導入時に処理室内の気圧が $6.6 \sim 2.7 \times 10^3$ Paの範囲に維持されていることが好ましい。

【0191】これらの方法に於いては、減圧下の処理室に導入する処理ガスとしては、窒素(N₂)ガス、水素(H₂)ガス、酸素(O₂)ガス、二酸化炭素(CO₂)ガス、アンモニア(NH₃)ガス、フッ素含有化合物ガス、水蒸気その他、アルゴン等の不活性ガスなどを用いることができる。

【0192】最表層としての低屈折率層には該層の屈折率を低下させる為に下記のフッ素原子或いは珪素原子を含有する低屈折率物質が含有されている。

【0193】低屈折率物質としては、フッ素含有樹脂、シリケートオリゴマーから形成される化合物、及びSiO₂ゾルと反応性有機ケイ素化合物から形成される化合物から選ばれる少なくとも1つの化合物が挙げられ、特に特開平7-126552号、同7-188582号、同8-48935号、同8-100136号、同9-220791号、同9-272169号等に記載されている化合物が好ましく用いられる。

【0194】本発明に好ましく使用し得るフッ素含有樹脂としては、フッ素含有不飽和エチレン性単量体成分を主として含有する重合体及びフッ素含有エポキシ化合物を挙げることが出来る。

【0195】フッ素含有不飽和エチレン性単量体としては、含フッ素アルケン、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、含フッ素ビニルエステ

ル、含フッ素ビニルエーテル等を挙げることが出来、例えば、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロプロピレン、ヘプタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロエチレン、3-ブロモ-3, 3-ジフルオロエチレン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロ-1-ヘキセン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロ-1-オクテン、4-エトキシ-1, 1, 1-トリフルオロ-3-ブテン-2-オン、ペンタデカフルオロオクチルアクリレート、テトラフルオロ-3-（ヘプタフルオロプロボキシ）プロピルアクリレート、テトラフルオロ-3-（ペンタフルオロエトキシ）プロピルアクリレート、テトラフルオロ-3-トリフルオロメトキシプロピルアクリレート、ウンデカフルオロヘキシルアクリレート、ノナフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、ペンタフルオロピロピルアクリレート、2-ヘプタフルオロブトキシエチルアクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブトキシアクリレート、トリフルオロエチルアクリレート、2-（1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ）エチルアクリレート、トリフルオロイソプロピルメタクリレート、（2, 2, 2-トリフルオロ-1-メチル）エチルメタクリレート、2-トリフルオロエトキシエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルアクリレート、3-トリフルオロメチル-4, 4, 4-トリフルオロブチルアクリレート、1-メチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート、1-メチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-トリデカフルオロヘプチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ペンタデカフルオロオクチルアクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノナデカフルオロデシルアクリレート、3, 3, 4, 4, 5,

5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルアクリレート（以上のアクリレートはメタクリレート或いは α -フルオロアクリレートであってもよい）、ビニルトリフルオロアセテート、ビニル-2, 2, 2-トリフルオロプロピオネート、ビニル-3, 3, 3, 2, 2-ヘプタブチレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルビニルエーテル、1-（トリフルオロメチル）エチルアセテート、アリルトリフルオロアセテート、アリル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル、アリル-1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピルエーテル、エチル-4, 4, 4-トリフルオロクロトネート、イソプロピル-2, 2, 2-トリフルオロエチルマレート、イソプロピル-2, 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナプロピルペンチルマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシルマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-トリデカフルオロヘプチルマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ペンタデカフルオロオクチルマレート、イソプロピル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチルマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノナデカフルオロデシルマレート、イソプロピル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシルマレート、イソプロピル-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルマレート、イソプロピル-3-トリフルオロメチル-4, 4, 4-トリフルオロブチルマレート、イソプロピル-1-メチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルマレート、イソプロピル-1-メチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロオクチルマレート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンチルフルオロプロピルマレート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルマレート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチルマレート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシルマレート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-トリデカフルオロヘプチルマレ

ート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ペンタデカフルオロオクチルフマレート、tert-ブチル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチルフマレート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノナデカフルオロデシルフマレート、tert-ブチル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシルフマレート、tert-ブチル-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルフマレート、tert-ブチル-3-トリフルオロメチル-4, 4, 4-トリフルオロブチルフマレート、tert-ブチル-1-メチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンチルフルオロプロピルフマレート、tert-ブチル-1-メチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルフマレート等の含フッ素不飽和エチレン性単量体を挙げることが出来るが、これらに限定されない。又、共重合相手の単量体はフッ素を含有しても、含有していなくとも何れでもよい。

【0196】上記フッ素含有単量体と共重合し得る単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、酢酸ビニル、ビニルエチルエーテル、ビニルエチルケトン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、メチル- α -フルオロアクリレート、エチル- α -フルオロアクリレート、プロピル- α -フルオロアクリレート、ブチル- α -フルオロアクリレート、シクロヘキシル- α -フルオロアクリレート、ヘキシル- α -フルオロアクリレート、ベンジル- α -フルオロアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、 α -フルオロアクリル酸、スチレン、スチレンスルホン酸等を共重合させてもよいが、これらに限定されない。

【0197】上記フッ素含有エチレン性不飽和単量体の単独の樹脂の屈折率は、ほぼ1.33~1.42の範囲にあり、又共重合し得るフッ素を含有しない単量体の単独樹脂リマーの屈折率は、1.44以上で、これらを任意の割合で共重合して目的の屈折率のフッ素含有樹脂として用いることが出来、又、本発明のフッ素含有樹脂とフッ素を含まない樹脂とを任意の割合で混合して目的の屈折率のものとして使用してもよいが、本発明の低屈折率物質のフッ素含有量は、50質量%以上であることが好ましく、ものによって異なるが、特に好ましくは60~90質量%である。フッ素含有重合体の場合は、フッ素含有率がこのような範囲にあると有機溶媒に対して良好な溶解性を有することで加工し易いばかりでなく、下の基体や層に対する接着性が優れ、高い透明性と低い屈折率の層を得ることが出来る。

【0198】使用する含フッ素のアルケン、アクリレート、ビニルエステル或いはビニルエーテル等を重合させる重合開始剤は、通常のラジカル重合開始剤を用いることが出来る。重合開始剤の具体的な例として、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサニルカルボニトリル、アゾビスバレロニトリル等のアゾ系ラジカル重合開始剤、過酸化ベンゾイル、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド等の有機過酸化物系ラジカル重合開始剤、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の無機系ラジカル重合開始剤、過酸化水素-硫酸第1鉄アンモニウム、過硫酸アンモニウム-メタ亜硫酸ナトリウム等のレドックス系重合開始剤等の各種ラジカル重合開始剤等を挙げることが出来、これらを用いて溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合又は放射線重合等の公知のラジカル重合をすることが出来る。この際、反応温度は10~100℃、反応時間は1~100時間であることが好ましい。このようにして得られるフッ素含有樹脂の数平均分子量は1000~300000であることが望ましい。

【0199】フッ素含有樹脂としてのフッ素含有エポキシ樹脂は、例えば下記のようなエポキシ化合物を常法で反応させることによって得ることが出来る。

【0200】フッ素含有エポキシ化合物としては、2-フルオロアルキル-1, 2-ジオールのジグリシジルエーテルとして例えば、4, 4, 4-トリフルオロ-1, 2-ブタンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロ-1, 2-ペンタンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ヘキサフルオロ-1, 2-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1, 2-ヘプタンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ウンデカフルオロ-1, 2-オクタンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-トリデカフルオロ-1, 2-ノナンジオールジグリシジルエーテル、5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-トリデカフルオロ-1, 2-デカンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 11-ヘプタデカフルオロ-1, 2-ウンデカンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12-ノナデカフルオロ-1, 2-ドデカンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 12, 12, 13, 13, 13-エイコサフルオロ-1, 2-トリデカンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, 14-トリコサフルオ

ロ-1, 2-テトラデカンジオールジグリシジルエーテル、5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12-ヘプタデカフルオロ-1, 2-テトラデカンジオールジグリシジルエーテル、4-トリフルオロメチル-5, 5, 5-トリフルオロ-1, 2-ヘプタンジオールジグリシジルエーテル、5-トリフルオロメチル-6, 6, 6-トリフルオロ-1, 2-オクタンジオールジグリシジルエーテル、6-トリフルオロメチル-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-オクチルフルオロ-1, 2-ノナンジオールジグリシジルエーテル、8-トリフルオロメチル-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ドデカフルオロ-1, 2-ノナンジオールジグリシジルエーテル、10-トリフルオロメチル-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 11-ヘキサデカフルオロ-1, 2-ドデカンジオールジグリシジルエーテル、12-トリフルオロメチル-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 13-エイコサフルオロ-1, 2-テトラデカンジオールジグリシジルエーテル、3-ペルフルオロシクロペンチル-1, 2-アロパンジオールジグリシジルエーテル、3-ペルフルオロシクロヘキシル-1, 2-アロパンジオールジグリシジルエーテル、ペルフルオロシクロヘプチル-1, 2-アロパンジオールジグリシジルエーテル、ペルフルオロシクロオクチル-1, 2-アロパンジオールジグリシジルエーテル；含フッ素アルカン末端ジオールジグリシジルエーテルとしては例えば、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル等を挙げることが出来るが、これらに限定されない。これらの他にフッ素を含有しないエポキシ化合物を屈折率あまり上がらない程度に少量使用してもよい。ここで使用するフッ素含有エポキシ化合物の構造には制限ないが、屈折率を高めるようなベンゼン核を有するエポキシ化合物や脂環式のエポキシ化合物の使用は少ない方がよい。

【0201】別の好ましい低屈折率物質は、シリケートオリゴマーから形成される化合物である。

【0202】シリケートオリゴマーから形成される化合物に使用するシリケートオリゴマーとしては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロピオキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、テトラ-2, 2, 2-トリフルオロエトキシシラン、テトラ-2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロピオキシシラン、テトラ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピオキシシラン、テトラ-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロピオキシシ

ラン、テトラ-1, 3-ジフルオロ-2-プロピオキシシラン、テトラ-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブトキシシラン、テトラ-2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブトキシシラン、テトラシクロヘキシルオキシシラン又はテトラフェノキシシラン等を挙げることが出来、これらを加水分解することによりシリケートオリゴマーが得られる。

【0203】上記の如くテトラアルコキシシランに触媒、水を添加して得られる加水分解物に溶媒を配合し、次いで硬化触媒と水を添加する等の方法により硬化した加水分解物が得られる。かかる溶媒としては、メタノール、エタノールを1種又は2種使用するのが安価であること、及び得られる皮膜の特性が優れ硬度が良好であることから好ましい。イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、オクタノール等も用いることが出来るが、得られた皮膜の硬度が低くなる傾向にある。溶媒量は部分加水分解物100質量部に対して50~400質量部、好ましくは100~250質量部である。

【0204】硬化触媒としては、酸、アルカリ、有機金属、金属アルコキシド等を挙げることが出来るが、酸、特に酢酸、マレイン酸、シュウ酸、フマル酸等が好ましく用いられる。添加量は部分加水分解物100質量部に対して1~10質量部、好ましくは1~5質量部がよい。又、水添加量については部分加水分解物が理論上100%加水分解し得る量以上の量であればよく、100~300%相当量、好ましくは100~200%相当量を添加するのがよい。更に、本発明では、かかる熟成工程により、テトラアルコキシシランの加水分解、縮合による架橋が充分に進み、得られた皮膜の特性が優れたものとなる。熟成は、オリゴマー液を放置すればよく、放置する時間は、上述の架橋が所望の膜特性を得るのに十分な程度進行するのに必要な時間であり、具体的には用いる触媒の種類にもよるが、塩酸では室温で1時間以上、マレイン酸では数時間以上、特に好ましくは8時間~1週間程度で充分であり、通常3日前後である。熟成を要する時間は又周囲の温度にも影響を与え、極寒地では20℃付近まで加熱する手段をとった方がよいこともある。一般に高温では熟成が早く進むが100℃以上に加熱するとゲル化が起こるので、せいぜい50~60℃までの加熱が適切である。又、これらのシリケートオリゴマーについては、上記の他に、例えばエポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、カルボキシル基等の官能基を有する有機化合物（モノマー、オリゴマー、ポリマー）等により変性した変性物であっても差し支えなく、単独又は上記シリケートオリゴマーと併用することも可能である。

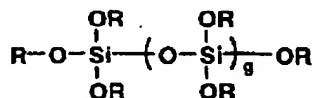
【0205】このようにして、下記一般式(III)で示されるシリケートオリゴマーが得られるが、シリケートオリゴマー中のSiO₂含有量は1~100%、好ましくは10~99%であることが望まれる。このようなS

SiO_2 含有量が1%未満では耐久性の向上が見られなくなり、本発明の効果を発揮しない。

【0206】

【化3】

一般式(III)



【0207】Rは水素又は炭素数1～4のアルキル基、炭素数3～6のフッ素含有シクロアルキル基、又はフェニル基を表し、それぞれのRは同一の基でも異なった基であってもよい。gは1～20の整数である。

【0208】これらのシリケートオリゴマーからケイ素層を形成させる方法については特に制限されないが、例えばシリケートオリゴマーを光学フィルムの光学性能を阻害しない溶媒、例えばアルコール（メタノール、エタノール、イソプロパノール等）、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、メチルグリコールアセテート、メトキシブチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチレンクロライド、トルエン、キシレン、ミネラムスピリット、クレゾール、キシレノール、フッラール等で、これらでシリケートオリゴマーを希釈し、バーコーター、ロールコーター、グラビアコーター、リバースコーター、リップコーター等、公知の装置により基材に塗設、加熱処理すればよい。

【0209】更に別の好ましい低屈折率物質は、 SiO_2 ゾルと反応性有機ケイ素化合物から形成される化合物であって、 SiO_2 ゾルと反応性有機ケイ素化合物とを含むゾル液を用い、 SiO_2 ゲル膜として低屈折率層が形成されるものである。 SiO_2 ゾルは、ケイ素アルコキシドを塗布に適した有機溶媒に溶解し、一定量の水を添加して加水分解を行って調製される。 SiO_2 ゾルの形成に使用するケイ素アルコキシドの好ましい例を下記一般式(IV)に示す。

【0210】一般式(IV)

$(\text{R}')_r\text{Si}(\text{OR}')_s$

式中 R' 、 R'' は炭素原子数1～10のアルキル基を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。 $r+s$ は4であり、 r 及び s はそれぞれ整数である。具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロピオキシシラン、テトラ- n -プロピオキシシラン、テトラ- n -ブトキシシラン、テトラ- s -ec-ブトキシシラン、テトラ- t -ブトキシシラン、テトラペンタエトキシシラン、テトラペンタイソプロピオキシシラン、テトラペンター- n -プロピオキシシラン、テトラペンター- n -ブトキシシラン、テトラペンター- s -ec-ブトキシシラン、テトラペンター- t -ブトキ

シシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロピオキシシラン、メチルトリブトキシシラン、ジメチルジメキメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルプロピオキシシラン、ジメチルブトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0211】上記アルキルケイ素アルコキシド又はケイ素アルコキシドを適当な溶媒中に溶解することにより SiO_2 ゾルとすることが出来る。使用する溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、等のアルコール、ケトン、エステル類、ハロゲン化炭化水素、トルエン、キシレン、等の芳香族炭化水素、或いはこれらの混合物が挙げられる。アルキルケイ素アルコキシド又はケイ素アルコキシドを、それらが100%加水分解及び縮合したとして生じる SiO_2 換算で、濃度を0.1質量%以上、好ましくは0.1～10質量%になるように上記溶媒中に溶解する。 SiO_2 ゾルの濃度が0.1質量%未満であると形成されるゾル膜が所望の特性が十分に発揮出来ず、一方、10質量%を超えると透明均質膜の形成が困難となる。又、本発明においては、以上の固形分以内であるならば、有機物や無機物バインダーを併用することも可能である。

【0212】この溶液に加水分解に必要な量以上の水を加え、15～35℃、好ましくは22～28℃の温度で、0.5～10時間、好ましくは2～5時間攪拌を行う。上記加水分解においては、触媒を用いることが好ましく、これらの触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸又は酢酸等の酸が好ましい。これらの酸を約0.001～40.0mol/l、好ましくは0.005～10.0mol/l程度の水溶液として加え、該水溶液中の水分を加水分解用の水分とすることが出来る。

【0213】本発明においては、上記 SiO_2 ゾルに有機反応性ケイ素化合物又はその部分加水分解物を添加して得られる化合物を低屈折率物質として用いるものであるが、 SiO_2 ゾルだけ塗布した場合には、非常に膜が弱く、ひび割れし易く、 SiO_2 皮膜を固定するものが必要である。本発明においては、反応性有機ケイ素化合物を併用することによって、 SiO_2 とも架橋によって結合され強い膜を形成し、得られた SiO_2 ゾルは、無色透明な液体であり、ポットライフが約1ヶ月の安定な溶液である。 SiO_2 ゾルは基材に対して濡れ性がよく、塗布性に優れている。

【0214】反応性有機ケイ素化合物は、前記の反応性有機ケイ素化合物の他に、熱又は電離放射線によって反応架橋する複数の基（活性エネルギー線反応性基）、例えば重合性二重結合基、を有する分子量3000以下の

有機反応性化合物が好ましいものである。このような反応性有機ケイ素化合物は、片末端ビニル官能性ポリシラン、両末端ビニル官能性ポリシラン、片末端ビニル官能ポリシロキサン、両末端ビニル官能ポリシロキサン、或いはこれらの化合物を反応させたビニル官能性ポリシラン、又はビニル官能性ポリシロキサン等を挙げることが出来る。

【0215】その他、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシ-エトキシ)シラン、ジビニロキシジメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリアルコキシシラン、アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、γ-アクリロイルオキシ-n-プロピルトリ-n-プロピルシラン、γ-メタクリロイルオキシ-n-プロピルトリ-n-プロピルシラン、ジ(γ-アクリロイルオキシ-n-プロピル)ジ-n-プロピルシラン、アクリロイルオキシジメトキシエチルシラン等を挙げることが出来る。

【0216】以上の如き反応性有機ケイ素化合物は、前記SiO₂ゾル(固形分)100質量部当たり約0.1~50質量部の割合で使用することが出来るのが好ましい。

【0217】上記ゾル溶液には、各種の添加剤を添加する事が出来る。添加剤としては、製膜を促進する硬化剤が用いられ、これらの硬化剤としては、酢酸ナトリウム、酢酸リチウム等の有機酸金属塩の酢酸、ギ酸等の有機酸溶液が挙げられる。該有機溶媒溶液の濃度は約0.01~0.1質量%程度であり、ゾル溶液に対する添加量は、ゾル溶液中に存在するSiO₂100質量部に対して上記有機酸塩として約0.1~1質量部程度の範囲が好ましい。

【0218】更に、最終的に得られるゲル膜は、反射防止フィルムの高屈折率層として使用するが、その屈折率の調整する必要がある場合もある。例えば、屈折率を下げるためにフッ素系有機ケイ素化合物、屈折率を高めるために有機ケイ素化合物、屈折率を更に高めるために硼素系有機化合物を添加することが出来る。具体的には、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラプロピオキシシラン、テトラブトキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、コルコート40(コルコート社製)、MS51(三菱化学社製)、スノーテックス(日産化学社製)、等の有機ケイ素化合物、ザフロンFC-110、220、250(東亜合成化学社製)、セクラルコートA-402B(セントラル硝子社製)、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等のフッ素系化合物、硼酸トリエチル、硼酸トリメチル、硼酸トリプロピル、硼酸トリブチル等の硼酸系化合物が挙げられる。これらの添加剤は、ゾルの調

製時に加えてもよいし、ゾルの形成後に加えてもよい。これらの添加剤を用いることによって、アルキルケイ素アルコキシド又はケイ素アルコキシドの加水分解時、或いはその後にシラノール基と反応して、更に均一に反応して更に均一で透明なゾル溶液が得られ、且つ形成されるゲル膜の屈折率をある程度の範囲で変化させることが出来る。

【0219】次に、上記フッ素含有樹脂、シリケートオリゴマーから形成される化合物、及びSiO₂ゾルと反応性有機ケイ素化合物から形成される化合物から選ばれる少なくとも一つの低屈折率物質を含有する低屈折率層(前記高屈折率層の上に設けられている)には前記高屈折率層のところで挙げられた活性エネルギー線反応性化合物が添加されていてもよい。そのうち好ましく用いられるのはエポキシ系活性エネルギー線反応性化合物である。

【0220】エポキシ系活性エネルギー線反応性化合物は、分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物で、前記と同様の活性エネルギー線照射によりカチオン重合を開始物質として放出することが可能な化合物である。

【0221】エポキシ系活性エネルギー線反応性化合物としては、

(イ)ビスフェノールAのグリシジルエーテル(この化合物はエピクロロヒドリンとビスフェノールAとの反応により得られ、重合度の異なる混合物として得られる)；

(ロ)ビスフェノールA等のフェノール性OHを2個有する化合物に、エピクロロヒドリン、エチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドを反応させ末端にグリシジルエーテル基を有する化合物；

(ハ)4,4'-メチレンビスフェノールのグリシジルエーテル；

(ニ)ノボラック樹脂或いはレゾール樹脂のフェノールフォルムアルデヒド樹脂のエポキシ化合物；

(ホ)脂環式エポキシドを有する化合物、例えば、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)オキサレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシ-6-シクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)ピメレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-1-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシ-6'-メチル-1'-シクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5',5'-スピロ-3'',4''-エポキシ)シクロヘ

キサナーメタジオキサン；

(ヘ) 2塩基酸のジグリシジルエーテル、例えば、ジグリシジルオキサレート、ジグリシジルアジペート、ジグリシジルトetraヒドロフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジグリシジルフタレート；

(ト) グリコールのジグリシジルエーテル、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、コポリ（エチレングリコール-プロピレングリコール）ジグリシジルエーテル、1，4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1，6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル；

(チ) ポリマー酸のグリシジルエステル、例えば、ポリアクリル酸ポリグリシジルエステル、ポリエステルジグリシジルエステル；

(リ) 多価アルコールのグリシジルエーテル、例えば、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、グルコーストリグリシジルエーテル；

(ヌ) 2-フルオロアルキル-1，2-ジオールのジグリシジルエーテルとしては、前記低屈折率物質のフッ素含有樹脂のフッ素含有エポキシ化合物に挙げた化合物例と同様のもの；

(ル) 含フッ素アルカン末端ジオールグリシジルエーテルとしては、上記低屈折率物質のフッ素含有樹脂のフッ素含有エポキシ化合物に挙げた化合物例と同様のもの等を挙げることが出来る。上記エポキシ化合物の分子量は、平均分子量として2000以下であり、好ましくは1000以下である。

【0222】エポキシ系活性エネルギー線反応性化合物をカチオン重合させる光重合開始剤又は光増感剤は、活性エネルギー線照射によりカチオン重合開始物質を放出することが可能な化合物であり、特に好ましくは、照射によりカチオン重合開始能のあるルイス酸を放出するオニウム塩の一群の複塩である。これらについては、前記一般式(1)と同様であるので、ここでは省略する。

【0223】これらの活性エネルギー線反応性化合物は前記高屈折率層のところで述べられたようなものと同様の紫外線や、電子線等の活性エネルギー線、又はプラズマ処理、或いは熱エネルギーの付与により硬化されることも同様である。

【0224】以上のようにして反射防止層を形成する。本発明の光学フィルムは防眩層を設けることもできる。防眩層は表面に凹凸を有する構造をもたせることにより、防眩層表面又は防眩層内部において光を散乱させることにより防眩機能発現させる為、微粒子物質を層中に

含有した構成をとっている。

【0225】これらの層として好ましい構成は以下に示される様なものである。これは膜厚0.5~5.0 μ mであって、平均粒径0.25~10 μ mの1種以上の微粒子を含む層であり、平均粒径が当該膜厚の1.1から2倍の酸化珪素粒子と平均粒径0.005~0.1 μ mの酸化珪素微粒子を例えばジアセチルセルロースのようなバインダー中に含有する層であって、これによって防眩機能を発揮することができる。

【0226】この「粒子」としては、無機粒子及び有機粒子が挙げられる。本発明に使用することのできる無機粒子としては酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、硫酸カルシウム等が挙げられる。

【0227】有機粒子としては、ポリ(メタ)アクリレート系樹脂、シリコン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アクリルスチレン系樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、メラミン系樹脂、更にポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリ弗化エチレン系樹脂等が使用できる。

【0228】これらのうちでも、本発明の目的の一つである防眩性を達成するには、シリカなどの酸化珪素が特に好ましく用いられる。ここで好ましく用いられる酸化珪素粒子は、合成非晶質シリカの中でも湿式法によって作られる超微粉含水珪酸が光沢度を下げる効果が大きく好ましい。湿式法とは珪酸ソーダと鉍酸及び塩類を水溶液中で反応させる方法で、例えば富士シリシア化学(株)製のサイリシアや日本シリカ(株)製のNipsil Eなどがある。

【0229】防眩層は、又バインダーとして活性線硬化性樹脂を用いるのが特に好ましく、塗布後活性線照射により前記酸化珪素粒子や酸化珪素微粒子含有活性線硬化性樹脂層を形成させる。偏光板表面の機械的強度を増すことができるという点においてはバインダーとして活性線硬化性樹脂を用いた防眩層とするのがより好ましい。

【0230】ここで用いることのできる活性線硬化性樹脂とは紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応などを経て硬化する樹脂をいう。

【0231】活性線硬化性樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂などが代表的具体例として挙げられるが、紫外線や電子線以外の活性線照射によって硬化する樹脂であってもよい。紫外線硬化性樹脂の例としては紫外線硬化性ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化性アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化性アクリル酸エステル系樹脂、紫外線硬化性メタクリル酸エステル系樹脂、紫外線硬化性ポリエステルアクリレート系樹脂及び紫外線硬化性ポリオールアクリレート系樹脂などが挙げられる。

【0232】本発明に用いることのできる紫外線硬化性ポリオールアクリレート系樹脂としてはトリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタエリスリトール等の光重合モノマーオリゴマーである。これらのポリオールアクリレート系樹脂は高架橋性で硬化性が大きい、硬度が大きい、硬化収縮が小さい、又低臭気性で低毒性であり安全性も比較的高いのが特徴である。

【0233】上記の紫外線硬化性ポリオールアクリレート系樹脂には、その効果を損なわない範囲で他の紫外線硬化性樹脂、例えば紫外線硬化性エポキシ系樹脂を含有して使用してもよい。アクリレート系樹脂は厚膜塗布した硬化塗膜は、硬化収縮によりカーリングが強くなり、取り扱い作業上支障をきたす場合がある。エポキシ系樹脂はアクリレート系樹脂と比べて一般に硬化収縮が小さく硬化塗膜のカーリングも小さい。ここで言う紫外線硬化性エポキシ系樹脂とはエポキシ基を分子内に2個以上含む化合物で、カチオン重合開始剤を含有し、紫外線を照射することにより架橋反応するエポキシ樹脂である。

【0234】用いることのできる電子線硬化性樹脂の例としては、好ましくは、アクリレート系の官能基を有するもの、例えば、比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタル樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂などが挙げられる。

【0235】中でも、紫外線硬化性樹脂を用いることが好ましい。活性線硬化性樹脂の硬化は、電子線又は紫外線のような活性線照射によって硬化することができる。例えば、電子線硬化の場合にはコックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミترون型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50～1000keV、好ましくは100～300keVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線硬化の場合には超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

【0236】膜厚は0.5～5.0 μ mであることが好ましい。又、このうち特に2.0～4.0 μ mの場合が好ましい。

【0237】これら、反射防止層又は防眩層とその基材の反対側に易接着層を有する光学フィルムの各構成層の硬化に用いられる活性輻射線の代わりに、活性エネルギーを与える手段としてプラズマ処理、熱などの方法も好ましい。プラズマ処理としては前述したような特願平1

1-143206号に記載の方法が好ましく用いることが出来る。

【0238】又、活性エネルギーを付与する熱処理としては、反射防止層又は防眩層の塗布乾燥後に熱処理することも有効である。70℃以上で30秒以上10分、より好ましくは30秒以上5分加熱することが好ましい。

【0239】これらの防眩層を設けることにより、可視光の透過率が低下しないことが望ましく、ヘイズ値が3%以上であることが好ましい。又、その時の透過率は550nmにおける透過率で90%以上であることが好ましい。

【0240】防眩層の表面層は、臨界表面張力が 20×10^{-6} N/cm以下であることが好ましい。臨界表面張力が 20×10^{-6} N/cmより大きい場合は、表面層に付着した汚れが取れにくくなる。含フッ素系のフッ素材料が汚れ防止の点において好ましい。

【0241】含フッ素材料としては、有機溶剤に溶解し、その取り扱いが容易であるフッ化ビニリデン系共重合体や、フルオロオレフィン/炭化水素オレフィン共重合体、含フッ素エポキシ樹脂、含フッ素エポキシアクリレート、含フッ素シリコン、含フッ素アルコキシシラン、更に、TEFRON AF1600（デュボン社製、 $n=1.30$ ）、CYTOP（旭硝子（株）社製、 $n=1.34$ ）、17FM（三菱レーヨン（株）社製、屈折率 $n=1.35$ ）、LR201（日産化学工業（株）社製、 $n=1.38$ ）等を挙げることができる。これらは単独でも複数組み合わせ使用することも可能である。

【0242】又、2-（パーフルオロデシル）エチルメタクリレート、2-（パーフロロ-7-メチルオクチル）エチルメタクリレート、3-（パーフロロ-7-メチルオクチル）-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-（パーフロロ-9-メチルデシル）エチルメタクリレート、3-（パーフロロ-8-メチルデシル）2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の含フッ素メタクリレート、3-パーフロロオクチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-（パーフルオロデシル）エチルアクリレート、2-（パーフルオロ-9-メチルデシル）エチルアクリレート等の含フッ素アクリレート、3-パーフルオロデシル1, 2-エポキシプロパン、3-（パーフロロ-9-メチルデシル）-1, 2-エポキシプロパン等のエポキシイド、エポキシアクリレート等の放射線硬化型の含フッ素モノマー、オリゴマー、プレポリマー等を挙げることができる。これらは単独もしくは複数種類混合して使用することも可能である。

【0243】本発明の光学フィルムには、カール防止加工を施すこともできる。カール防止加工とは、これを施した面を内側にして丸まろうとする機能を付与するものであるが、この加工を施すことによって、透明樹脂フィルムの片面に何らかの表面加工を施したり、両面に異なる

る程度・種類の表面加工を施した際に、その面を内側にしてカールしようとするのを防止する働きをするものである。

【0244】カール防止層は基材の防眩層又は反射防止層を有する側と反対側に設ける態様或いは、例えば透明樹脂フィルムの片面に易接着層を塗設し、又逆面にカール防止加工を塗設するような態様が挙げられる。

【0245】カール防止加工の具体的方法としては、溶剤塗布によるもの、溶剤とセルローストリアセテートセルロースジアセテート、セルロースアセテートプロピオネート等の透明樹脂層を塗設するもの等が挙げられる。溶剤による方法とは、具体的には偏光板用保護フィルムとして用いるセルロースエステルフィルムを溶解させる溶剤又は膨潤させる溶剤を含む組成物を塗布することによって行われる。これらのカールを防止する機能を有する層の塗布液は従ってケトン系、エステル系の有機溶剤を含有するものが好ましい。好ましいケトン系の有機溶媒の例としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、乳酸エチル、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、イソホロン、エチル-n-ブチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジエチルケトン、ジ-n-プロピルケトン、メチルシクロヘキサノン、メチル-n-ブチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、メチル-n-ヘプチルケトン等、好ましいエステル系の有機溶剤の例としては酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル等が挙げられる。しかしながら、用いる溶剤としては溶解させる溶剤及び／又は膨潤させる溶剤の混合物の他、更に溶解させない溶剤を含む場合もあり、これらを透明樹脂フィルムのカール度合や樹脂の種類によって適宜の割合で混合した組成物及び塗布量を用いて行う。この他にも、クリアハード加工や帯電防止加工を施してもカール防止機能を発揮する。

【0246】本発明の光学フィルムにおいては、基材の防眩層又は反射防止層を有する側と反対側にカールを防止する機能を有する層を設けることが好ましい。

【0247】又、こうして製造された光学フィルムは23℃、60%RHにおけるカール度が-10以上+10以下であることが望ましい。

【0248】カール度の測定は、以下の方法で行われる。当該フィルム試料を80℃、90%RH環境下で48時間放置後、該フィルムを幅手方向50mm、長手方向2mmに切断する。更に、そのフィルム小片を23℃±2℃、55%RH環境下で24時間調湿し、曲率スケールを用いて該フィルムのカール値を測定する。

【0249】カール値は1/Rで表され、Rは曲率半径で単位はmを用いる。カール値については、フィルムの変形が少ないものが好ましく、変形方向は+方向でも-方向でもかまわない。即ち、カール値の絶対値が小さければ良く、具体的には、該フィルムのカール値の絶対値

が10より大きいと、該フィルムを用いて偏光板等を作製した場合、高温高湿下（例えば、80℃、90%RHで48時間放置する）での反り等の変形が大きくなり使用に耐えない。該フィルムのカール値が10以下であれば、該フィルムを用いて偏光板等を作製した場合、高温高湿下（例えば、80℃、90%RHで48時間放置する）でも反りなどの変形が小さく使用することができる。

【0250】これらのカール防止層その他の層の塗設にもかかわらず、本発明の光学フィルムはヘイズ値が3%以上であり、かつ、550nmにおける透過率が90%以上であることが好ましい。

【0251】又、これらの最表面層は、易接着層の偏光子への貼合や、又、反射防止層面を保護層フィルム面に貼り付けたりして使用するため、ある程度の親水性を有している必要があり、特に易接着層の23℃、60%RHにおける水の接触角は50度以下であることが好ましい。

【0252】本発明の光学フィルムでは易接着層を塗設することもできる。易接着層とは、偏光板用保護フィルムとその隣接層、代表的には偏光膜とを接着し易くする機能を付与する層のことをいう。

【0253】本発明にて好ましく用いられる易接着層の例としては、-COOM（Mは水素原子又はカチオンを表す）基を有する高分子化合物を含有する層を含むものであり、更に好ましい態様はフィルム基材側に-COOM基を有する高分子化合物を含有する層を設け、それに隣接させて偏光膜側に親水性高分子化合物を主たる成分として含む層を設けたものである。ここでいう-COOM基を有する高分子化合物としては例えば-COOM基を有するスチレン-マレイン酸共重合体や-COOM基を有する酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸-無水マレイン酸共重合体などであり、特に-COOM基を有する酢酸ビニル-マレイン酸共重合体を用いると好ましい。このような高分子化合物を単独で又は2種以上併用して用い、好ましい重量平均分子量としては500～500,000程度のものであると良い。-COOM基を有する高分子化合物の特に好ましい例は特開平6-094915号、同7-333436号記載のものが好ましく用いられる。

【0254】又親水性高分子化合物として好ましくは、親水性セルロース誘導体（例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシセルロース等）、ポリビニルアルコール誘導体（例えば、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルベンザール等）、天然高分子化合物（例えば、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム等）、親水性ポリエステル誘導体（例えば、部分的にスルホン化されたポリエチレンテレフタレート等）、親水性ポリビニル誘導体

(例えば、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリビニルインダゾール、ポリビニルピラゾール等)が挙げられ、単独或いは2種以上併用して用いられる。

【0255】本発明の光学フィルムにはブロッキング防止加工も適用することができ、光学フィルムの取扱易さを付与するのに役立つ。

【0256】これらの易接着層には接着の際の密着性をよくし貼合後に欠陥が生じないようにするために粗面化するのが効果がある。又、本発明の光学フィルムにおいて反射防止層或いは防眩層の更に上に保護膜フィルムを貼りつける場合等には、最表面が粗面化されていることが好ましい。この為に、最表面には平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下の微粒子が添加されていることが好ましい。用いられる微粒子としては前記防眩層において挙げられた無機有機の微粒子が使用できる。このものの中より、 $1.0\mu\text{m}$ 以下の粒子を選択して用いればよい。これらの微粒子としては、好ましくはシリカなどの酸化珪素、例えば富士シリシア化学(株)製のサイリシアや日本シリカ(株)製のNipsil Eなどがある。

【0257】このように本発明の光学フィルムは必要に応じて、帯電防止層、クリアハードコート層、防眩層、反射防止層、易接着層、配向層、液晶層及び下引き層を塗設することが可能である。特にセルロースエステルフィルムはこれらの各種機能層の塗布性及び接着性に優れる。

【0258】又、本発明の光学フィルムは必要に応じて、コロナ放電処理或いはプラズマ放電処理によって、フィルム表面処理することもできる。

【0259】本発明の光学フィルムは特に偏光板保護フィルム用として有用である。偏光板保護フィルムとして用いる場合、偏光板の作製方法は特に限定されず、一般的な方法で作製することができる。得られたセルロースエステルフィルムをアルカリ処理し、ポリビニルアルコールフィルムを沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の両面に完全鹸化ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。アルカリ処理の代わりに特開平6-94915号、同6-118232号に記載されているような易接着加工を施してもよい。

【0260】保護フィルム処理面と偏光子を貼り合わせるのに使用される接着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル等、ポリビニルアルコール系接着剤や、ブチルアクリレート等のビニル系ラテックス等が挙げられる。

【0261】偏光板は偏光子及びその両面を保護する保護フィルムで構成されており、更に該偏光板の一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルム

を貼合して構成される。プロテクトフィルム及びセパレートフィルムは偏光板出荷時、製品検査時等において偏光板を保護する目的で用いられる。この場合、プロテクトフィルムは、偏光板の表面を保護する目的で貼合され、偏光板を液晶板へ貼合する面の反対面側に用いられる。又、セパレートフィルムは液晶板へ貼合する接着層をカバーする目的で用いられ、偏光板を液晶板へ貼合する面側に用いられる。

【0262】液晶表示装置には通常2枚の偏光板の間に液晶を含む基板が配置されているが、本発明の光学フィルムを適用した偏光板保護フィルムはどの部位に配置しても優れた表示性が得られる。特に液晶表示装置の表示側最表面の偏光板保護フィルムにはクリアハードコート層、防眩層、反射防止層等が設けられるため、該偏光板保護フィルムをこの部分に用いることが得に好ましい。

【0263】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。尚、以下の「部」は「質量部」を表す。

【0264】実施例1

(セルロースエステルフィルムの製造)セルロースアセテート(イーストマンケミカル社製CA-398-3)を用いて $80\mu\text{m}$ のフィルムを以下の表1記載の加工条件で溶融製膜法により製造し、セルロースエステルフィルム1を得た。

【0265】尚、熱安定剤としてエポキシ化タル油0.6質量%、パータートブチルフェノール0.4質量%、ネオペンチルフェニルホスフィット0.07質量%、ストロンチウムナフトエート0.02質量%及び二酸化珪素部粒子(アエロジルR972V)0.05質量%を添加した。

【0266】又セルロースエステルの種類及び膜厚を以下の表1記載のように変更した他は同様にしてセルロースエステルフィルム2、3-1~4、4-1、4-2、及び5~7を得た。

【0267】又セルロースアセテート(CAP-482-0.5)を塩化メチレンを用いて溶解し、溶媒による溶液流延製膜法を採用して膜厚 $80\mu\text{m}$ のフィルムを製造し、セルロースエステルフィルム8、9(比較例)を得た。尚、セルロースエステルフィルム9は可塑剤としてエチルフタリルエチルグリコレートを使用した。これらセルロースエステルフィルム1、2、3-1~4、4-1、4-2、及び5~9を試料1、2、3-1~4、4-1、4-2、及び5~9とする。

【0268】

【表1】

試料 No.	セルロースアセテート		加工条件		
	種	膜厚 μm	溶融温度 $^{\circ}\text{C}$	延伸温度 $^{\circ}\text{C}$	延伸比 (縦×横)
1	CA-398-3	80	260	180	1.2×1.2
2	CAP-504-0.2	80	235	155	1.5×1.5
3-1~4	CAP-482-0.5	80	240	160	1.5×1.5
4-1,2	CAP-482-0.5	40	240	160	1.5×1.5
5	CAP-482-0.5	80	240	160	2.0×2.0
6	CAP-482-20	80	245	160	1.5×1.5
7	化合物1	80	238	160	1.5×1.5
8	CAP-482-0.5	80	溶液流延製膜法		
9	CAP-482-0.5	80	溶液流延製膜法		

【0269】表1におけるセルロースアセテートを以下に示す。

・セルロースアセテートプロピオネート (CAP-504-0.2、CAP-482-0.5、CAP-482-20 (イーストマンケミカル社製))

セルロースアセテートプロピオネート (ヒドロキシ基の酢酸基による置換度が1.90、ヒドロキシ基のプロピオン酸基による置換度が0.71、インヘレント濃度1.51)

・化合物1 (特表平6-501040号の実施例 例B記載の化合物)

以上のように作製した試料1、2、3-1~4、4-1、4-2、及び5~9について、以下に記載した様な評価を行った。その結果を表2に示す。

【0270】(評価)

・寸法安定性

寸法安定性は熱収縮率で表す。試料の縦方向及び横方向より30mm幅×120mm長さの試験片を各3枚採取する。試験片の両端に6mmφの穴をパンチで100mm間隔に開ける。これを23±3℃、相対湿度65±5%の室内で3時間以上調湿する。自動ピンゲージ (新東科学 (株) 製) を用いてパンチ間隔の原寸 (L_1) を最小目盛り/1000mmまで測定する。次に試験片を80℃±1℃の恒温器に吊して3時間熱処理し、23±3℃、相対湿度65±5%の室内で3時間以上調湿した後、自動ピンゲージで熱処理後のパンチ間隔の寸法 (L_2) を測定する。そして以下の式により熱収縮率を算出する。

【0271】熱収縮率 = $(L_1 - L_2 / L_1) \times 100$

・レターデーション (RO)

自動複屈折計KOBRA-21ADH (王子計測機器 (株) 製) を用いて、23℃、55%RHの条件下で測定した。10カ所測定しその平均値で示した。

【0272】・動摩擦係数

100mm×200mmのフィルム上に75mm×100mmのフィルムを載せ、これを固定した台の上に載せ、更にフィルム上にフォームラバーで覆われた200gの重りを載せる。重りを水平方向に引っ張り、動き出したときの力 (F) を測定した。そして下記式より動摩擦係数 (μ) を求めた。

【0273】 $F = \mu W$ (W: 重りの重さ (kgf))

・引っ張り強度

JIS C2318の測定法に従い測定する。その結果から試料の厚さが80 μm の場合の引っ張り強度の値に換算した結果で示した。

【0274】・弾性率

東洋ボールドウィン製万能引っ張り試験機STM T50BPを用い、23℃・70%雰囲気中、引っ張り速度10%/分で0.5%伸びにおける応力を測定し、弾性率を求めた。

【0275】・ヘイズ

ヘイズ計 (1001DP型、日本電色工業 (株) 製) を用いて測定した結果から、試料の厚さが80 μm の場合のヘイズの値に換算して表示した。

【0276】

【表2】

試料 No.	可塑剤		紫外線吸収剤		熱収縮率%	RO nm	引っ張り強度 N/mm ²	弾性率 kN/mm ²	ヘイズ %	動摩擦係数	備 考
	種	添加量%	種	添加量%							
1	—	—	—	—	0.05	10	100	3.40	0.3	0.25	本発明
2	1	4	—	—	0.05	10	110	3.44	0.3	0.25	本発明
3-1	—	—	—	—	0.04	10	110	3.48	0.3	0.25	本発明
3-2	1	2	1	1	0.04	8	100	3.44	0.3	0.25	本発明
3-3	—	—	2	1	0.04	8	100	3.45	0.3	0.25	本発明
3-4	2	2	1	1	0.04	8	100	3.44	0.3	0.25	本発明
4-1	1	2	1	1	0.03	4	60	3.44	0.2	0.23	本発明
4-2	2	1	1	1	0.03	4	60	3.44	0.2	0.23	本発明
5	1	1	1	1	0.04	15	100	3.44	0.3	0.25	本発明
6	1	3	1	2	0.04	15	130	3.50	0.4	0.28	本発明
7	2	8	1	1	0.04	5	100	3.48	0.3	0.25	本発明
8	1	4	1	1	0.11	8	100	3.40	0.4	0.3	比較例
9	A	4	1	1	0.15	5	100	3.40	0.4	0.3	比較例

【0277】A：エチルフタリルエチルグリコレート
表2から明らかなように、本発明のセルロースエステル
フィルムである試料1、2、3-1～4、4-1、4-2、及び5～7は光学的、物理的に優れており、特に寸
法安定性に優れていることが分かる。

【0278】（偏光板の作製）厚さ120 μ mのポリビ
ニルアルコールフィルムを沃素1質量部、沃化カリウム
2質量部、ホウ酸4質量部を含む水溶液に浸漬し50℃
で4倍に延伸し偏光子を作製した。

【0279】試料1、2、3-1～4、4-1、4-2、及び5～9を40℃の2.5N-水酸化ナトリウム
水溶液で60秒間アルカリ処理し、更に水洗乾燥して表
面をアルカリ処理した。

【0280】前記偏光子の両面に、試料1、2、3-1
～4、4-1、4-2、及び5～9のアルカリ処理面
を、完全鹸化型ポリビニルアルコール5%水溶液を接着

剤として両面から貼合し、保護フィルムが形成された偏
光板1、2、3-1～4、4-1、4-2、及び5～9
を作製した。

【0281】得られた偏光板1、2、3-1～4、4-1、4-2、及び5～7は光学的、物理的に優れ、しか
も寸法安定性に優れている保護フィルムで両面が保護さ
れているため、非常に良好な偏光板の特性を有するとい
う顕著に優れた効果を奏する。

【0282】実施例2

延伸比率を下記表3に示すごとく変更した以外は実施例
1の試料3-2と同様にして試料10～12を作製し、
下記に示す測定による物性の光学フィルムが得られた。
ここでは比較用として実施例1における試料8を用意し
た。

【0283】

【表3】

試料 No.	延伸比率 縦×横	θ_1	RO nm	Rt nm	巻き内外 Rt差 nm	輝点異物 個/cm ²	残留有機溶媒 %	備 考
10	1.1×1.1	10°	1	65	1	30	0.05	本発明
11	1.2×1.5	5°	3	80	1	35	0.03	本発明
12	1.2×1.2	15°	2	75	1	33	0.05	本発明
8	—	89°	4	60	10	38	1.0	比較例

【0284】・輝点異物の測定

直交状態（クロスニコル）に二枚の偏光板を配置して透
過光を遮断し、二枚の偏光板の間に各試料10～12及
び実施例1における試料8を置く。偏光板はガラス製保
護板のものを使用した。片側から光を照射し、反対側か
ら光学顕微鏡（50倍）で1cm²当たりの直径0.0
1mm以上の輝点の数をカウントした。

【0285】・残留有機溶媒量

各試料10～12及び実施例1における試料8を20m
lの密閉ガラス容器に入れ、下記ヘッドスペース加熱条
件にて処理した後、下記ガスクロマトグラフにて測定を
行った。

【0286】機器：HP社 5890SERIES II
カラム：J&W社 DB-WAX（内径0.32mm、

長さ30m）

検出：FID

GC昇温条件：40℃で5分間保持した後、80℃/分
で100℃まで昇温

ヘッドスペース加熱条件：120℃で20min

・レターデーション値（Rt、RO）及び遅相軸角度の
測定

自動複屈折率計KOBRA-21ADH（王子計測機器
（株）製）を用いて試料10～12及び実施例1におけ
る試料8を23℃、55%RHの環境下で、590nm
の波長において3次元屈折率測定を行い、遅相軸角 θ_1
及び屈折率Nx、Ny、Nzを求めた。下記一般式
（1）及び（2）に従って厚み方向のレターデーション
値Rtと面内方向のレターデーション値ROを算出し

た。

【0287】一般式(1)

$$R_t \text{ 値} = ((N_x + N_y) / 2 - N_z) \times d$$

一般式(2)

$$R_0 \text{ 値} = (N_x - N_y) \times d$$

式中、 N_x はフィルムの製膜方向に平行な方向におけるフィルムの屈折率、 N_y は製膜方向に垂直な方向におけるフィルムの屈折率、 N_z は厚み方向におけるフィルムの屈折率、 d はフィルムの厚み(nm)をそれぞれ表す。

【0288】・巻き内外 R_t 差

試料10~12及び実施例1における試料8を100m

・帯電防止層塗布組成物(1)

ポリメチルメタアクリレート

(重量平均分子量55万、 T_g : 90℃)

プロピレングリコールモノメチルエーテル

メチルエチルケトン

乳酸エチル

メタノール

導電性ポリマー樹脂P-1(0.1~0.3 μ m粒子)

0.5部

60部

16部

5部

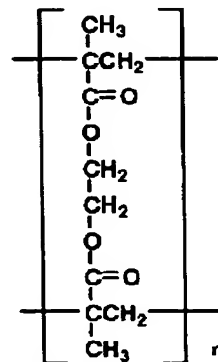
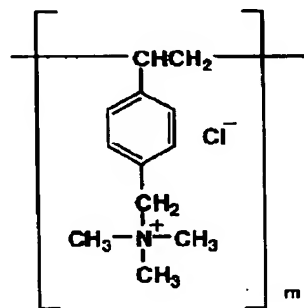
8部

0.5部

【0292】

【化4】

導電性ポリマー樹脂P-1



m:n=93:7

【0293】

・ハードコート層塗布組成物(2)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分

ジエトキシベンゾフェノン光反応開始剤

シリコーン系界面活性剤

プロピレングリコールモノメチルエーテル

メチルエチルケトン

・カール防止層塗布組成物(3)

アセトン

酢酸エチル

イソプロピルアルコール

ジアセチルセルロース

60部

20部

20部

6部

1部

75部

75部

35部

45部

5部

0.5部

の長さで巻き取り、そのまま1ヶ月間常温で放置した後、表面のフィルムの R_t と内部のフィルムの R_t を前述の方法で求め、その差を R_t 差として求めた。

【0289】表3から明らかなように、本発明の光学フィルムである試料10~12は光学的等方性に優れ、 R_t も安定していることが確認された。又これら試料10~12を用いて実施例1と同様の方法で作製した偏光板は、上記の良好な物性により優れた特性を有した。

【0290】実施例3

下記の組成物を調整した。

【0291】

超微粒子シリカ2%アセトン分散液 (アエロジル: 200V)
(日本アエロジル (株) 製)

0. 1 部

下記に従って、機能付与した偏光板保護フィルムを作製した。

【0294】(偏光板保護フィルム) 延伸比率を縦1.2×横2.0とした以外は実施例1の試料3-2と同様にして作製した光学フィルム試料13の片面に、カーラ防止層塗布組成物(3)をウェット膜厚13 μ mとなるようにグラビアコートし、乾燥温度80 \pm 5 $^{\circ}$ Cにて乾燥させた。これを光学フィルム試料13Aとする。このセルロースエステルフィルムのもう1方の面に帯電防止層塗布組成物(1)を28 $^{\circ}$ C、82%RHの環境下でウェット膜厚で7 μ mとなるようにフィルムの搬送速度30m/minで塗布幅1mで塗布し、次いで80 \pm 5 $^{\circ}$ Cに設定された乾燥部で乾燥して乾燥膜厚で約0.2 μ mの樹脂層を設け、帯電防止層付きセルロースエステルフィルムを得た。これを光学フィルム試料13Bとする。

【0295】更にこの帯電防止層の上にハードコート層塗布組成物(2)をウェット膜厚で13 μ mとなるように塗設し、乾燥温度90 $^{\circ}$ Cにて乾燥させた後、紫外線を150mJ/m²となるように照射して、乾燥膜厚で5 μ mのクリアハードコート層を設けた。これを光学フィルム試料13Cとする。

【0296】得られた光学フィルム試料13A、試料13B、試料13Cはともにブラッシングを起こすことなく、乾燥後の亀裂の発生も認められず、塗布性は良好であった。光学フィルム試料13に代えて、光学フィルム試料10~12に変更した以外は同様の方法で塗布を行った。その結果何れも良好な塗布性が確認された。

【0297】比較として、光学フィルム試料8を溶液流延で製造された残留有機溶媒量が1%のセルロースアセテートプロピオネートフィルムに代えた以外は同様の方法で塗布を行った。

【0298】カーラ防止層塗布組成物(3)を塗布した・防眩塗布組成物

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体	25 g
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体	10 g
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分	10 g
1, 4-ブタンジオールグリシジルエーテル	5 g
ジエトキシベンゾフェノン (UV開始剤)	1 g
芳香族スルホニウム塩系UV開始剤	0.25 g
シリカ (サイシリア350: 富士シリシア社製)	1.3 g
親水性シリカ (アエロジル200V: 日本アエロジル社製)	1 g
メチルエチルケトン	30 g
酢酸エチル	30 g
イソプロピルアルコール	30 g

以上を高速攪拌機 (TKホモミキサー、特殊機化工業 (株) 製) で攪拌し、その後衝突型分散機 (マントンゴーリン、ゴーリン (株) 製) で分散した。

【0304】(樹脂フィルム10Eの作製) 試料10の

ものを試料8A、更に帯電防止層塗布組成物(1)を塗布したものを試料8B、更にこの帯電防止層の上にハードコート層塗布組成物(2)を塗布したものを試料8Cとした。

【0299】その結果、高湿度環境で塗布したとき、試料8Aでブラッシングが起こった。又、試料8Bでは乾燥後微細な亀裂が認められることがあり、試料8Cでは乾燥後微細な亀裂が明確に認められた。

【0300】又試料10、11、12、13、10C、11C、12C、13Cを用いて、実施例1と同様の方法で偏光板を作製した。得られた偏光板10、11、12、13、10C、11C、12C、13Cは光学的、物理的に優れ、良好な偏光度を有する偏光板であった。

【0301】(液晶表示装置としての特性評価) 15型 TFT型カラー液晶ディスプレイLA-1529HM (NEC製) の偏光板を剥がし、上記で作製した各々の偏光板を液晶セルのサイズに合わせて断裁した。液晶セルを挟むようにして、前記作製した偏光板2枚を偏光板の偏光軸がもとと変わらないように互いに直交するように貼り付け、15型 TFT型カラー液晶ディスプレイを作製し、セルロースエステルフィルムの偏光板としての特性を評価したところ、本発明の偏光板10~13、10C~13Cはコントラストも高く、優れた表示性を示した。これにより、液晶ディスプレイなどの画像表示装置用の偏光板として優れていることが確認された。

【0302】実施例4

(樹脂フィルム10Dの作製) 実施例2で作製した試料10の上に下記防眩塗布組成物をウェット膜厚で13 μ m塗布し、90 $^{\circ}$ Cで乾燥後200mJ/cm²の紫外線を照射して硬化して樹脂フィルム10Dを作製した。これを試料10Dとする。

【0303】

上に下記反射防止層用塗布組成物1をウェット膜厚で10 μ m塗布し、乾燥後300mJ/cm²の紫外線を照射した後 (屈折率: 1.82、膜厚: 77nm)、下記反射防止層用塗布組成物2をウェット膜厚で10 μ m塗

布し、80℃、30分で乾燥し（屈折率は：1.45で、膜厚：90nm）樹脂フィルム10Eを作製し、これを試料10Eとする。試料10に代えて、試料10Cを用いた以外は同様にして下記反射防止層用塗布組成物を

・反射防止層用塗布組成物1

チタンポリマー（日本曹達：B-4）	125 g
ブタノール	1200 g
イソプロピルアルコール	1200 g
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体	3 g
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体	1 g
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分	1 g
ジエトキシベンゾフェノンUV開始剤	0.1 g
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	5 g

・反射防止層用塗布組成物2

テトラエトキシシラン加水分解物*	180 g
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	5 g
シクロヘキサノン	3200 g

*テトラエトキシシラン加水分解物の調整方法

テトラエトキシシラン250gにエタノール380gを加え、この溶液に3gの濃塩酸を235gの水に溶解した塩酸水溶液を室温でゆっくり滴下した。滴下後、3時間室温で攪拌して調整した。

【0306】試料10D、試料10E、試料10Fとも塗布性に優れ、試料10Dは優れた防眩性を示し、試料10E及び試料10Fは優れた反射防止性能を示した。

【0307】実施例5

試料1～8のセルロースエステルフィルムを裁断し、これを加熱溶融して溶融流延法によるセルロースエステルフィルムを作製し試料14を得た。この方法はマッ剤及び可塑剤が均一に混合されたセルロースエステル溶融物を短時間で簡便に得ることができるという顕著に優れた効果を奏する。得られた試料14は残留有機溶媒量が

1、及び2を塗設して樹脂フィルム10Fを作製した。これを試料10Fとする。

【0305】

0.01質量%以下であり、安定したR_tを有していた。

【0308】

【発明の効果】本発明の偏光板は溶融流延によって形成されたセルロースエステルフィルム（本発明の光学フィルム）で保護されているため光学的、物理的、及び寸法安定性に優れた特性を有し、非溶媒使用の製膜作製で得られたものでありながら優れた特性を有しているという顕著に優れた効果を奏する。

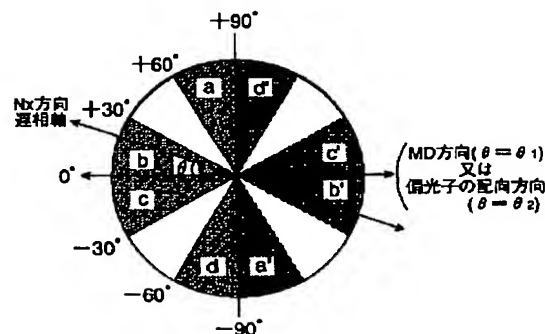
【図面の簡単な説明】

【図1】光学フィルムの製膜方向とフィルムの遅相軸とのなす角度を模式的に説明した概略図。

【符号の説明】

θ 製膜方向と遅相軸とがなす狭い角度

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ド (参考)
// B 2 9 K	1:00		
B 2 9 L	7:00		
C 0 8 L	1:08		